

# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

---

**Présentée et soutenue par  
Ségolène COMBETTES**

Le 16 octobre 2020

**Croissance et morphologie de nanoparticules coeur-coquille  
Fe@Au facettées: une étude expérimentale et théorique**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physique de la Matière**

Unité de recherche :

**CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales**

Thèse dirigée par  
**Magali BENOIT et Patrizio BENZO**

Jury

**M. Yves Huttel**, Rapporteur

**Mme Christine Mottet**, Rapporteuse

**Mme Caroline Andreazza**, Examinatrice

**Mme Fabienne Alary**, Examinatrice

**M. Patrizio Benzo**, Directeur de thèse

**Mme Magali Benoit**, Directrice de thèse

**M. Florent Calvo**, Invité



# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier M. Yves Huttel et Mme Christine Mottet pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Merci également à Mme Caroline Andreazza et Mme Fabienne Alary de m'avoir fait le plaisir d'être membre du jury de ma thèse.*

*Je remercie également Etienne Snoeck et Alain Couret de m'avoir accueillie au CEMES et de m'avoir donnée l'opportunité de réaliser ma thèse et de profiter des nombreux équipements et savoirs présents dans ce labo.*

*Je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse Magali Benoit et Patrizio Benzo, qui m'ont accompagnée et soutenue pendant ces trois années. Vous m'avez toujours fait confiance et vous avez toujours été présents pour moi, et pour ça un grand merci.*

*Je suis très reconnaissante envers Marie-José Casanove qui a également été très présente pour moi durant cette thèse. Merci pour tes conseils (scientifiques et humains) et ta bonne humeur.*

*Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai collaboré pendant ce doctorat et qui ont beaucoup contribué à ce travail : Florent Calvo qui m'a ouvert les portes de son labo (Liphy) à Grenoble plusieurs fois, Julien Lam avec qui j'ai apprécié échanger et travailler, Anne Ponchet, Marc Respaud, Kandis Leslie Gilliard-AbdulAziz. Special thanks go to Luat Vuong, who welcomed me in her lab in the USA (UCR, Riverside USA). It has been a wonderful experience, I learned so much and it was a pleasure to work with you.*

*Je remercie le service croissance du CEMES (Béatrice Pecassou et Sophie Barre), ce fût un plaisir de travailler à vos côtés, toujours dans la bonne humeur ! Merci également à Dominique Lamirault pour la préparation de mes échantillons, Nicolas Ratel pour la calibration de mes échantillons, ainsi qu'au service microscopie (Cécile Marcelot, Sébastien Joulié et Florent Houdelier). Merci à Teresa Hungria pour les jolies images STEM-HAADF et ta disponibilité.*

*Un grand merci de manière générale à toutes les personnes du CEMES que j'ai côtoyées, vous avez tous contribué à ces trois merveilleuses années, passées à vos côtés ! Plus particulièrement, merci à Mia (nous pouvons dire que nous ne faisons qu'un), Winnie, Soumaya, Daniela, Camille, Silvia, j'ai eu la chance de rencontrer de vraies*

*amies. Merci aussi à Guillaume, Melvyn, Romain, Nico, David, Maxime, ... et tous les autres, j'ai grâce à vous de superbes souvenirs en tête.*

*Enfin, mes derniers remerciements vont à ma famille et mes proches, et surtout à Yannick, qui a été présent, m'a soutenue et m'a apportée beaucoup de joie et d'amour.*





# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>15</b>
<b>1 Les nanoparticules bimétalliques</b>	<b>17</b>
1.1 Choix des métaux et applications visées . . . . .	18
1.1.1 Optimiser une propriété déjà existante . . . . .	18
1.1.2 Obtenir une nanoparticule multifonctionnelle . . . . .	21
1.1.3 Stabiliser une propriété physique . . . . .	22
1.2 Les différentes voies de synthèse . . . . .	22
1.2.1 Synthèse par la méthode "Bottom-Up" . . . . .	23
1.2.2 Synthèse par la méthode "Top-Down" . . . . .	26
1.3 Les différentes configurations . . . . .	28
1.3.1 Les alliages . . . . .	30
1.3.2 Les Janus . . . . .	31
1.3.3 Les coeur-coquille . . . . .	31
1.4 Le système Fe-Au . . . . .	33
1.4.1 Propriétés et exemples d'applications . . . . .	34
1.4.2 Relation d'épitaxie . . . . .	36
1.4.3 Études expérimentales sur le système FeAu . . . . .	38
1.4.4 Études théoriques sur le système FeAu . . . . .	45
1.5 Conclusion . . . . .	50

<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>51</b>
2.1	Mécanismes et modes de croissance . . . . .	51
2.1.1	La nucléation . . . . .	52
2.1.2	Les différents mécanismes de croissance . . . . .	53
2.1.3	Démouillage d'une couche mince métallique . . . . .	55
2.1.4	Morphologie d'équilibre . . . . .	56
2.2	La pulvérisation cathodique . . . . .	60
2.3	Techniques d'analyses structurales . . . . .	63
2.3.1	Microscope électronique en transmission . . . . .	64
2.3.2	Microscopie électronique en transmission conventionnelle . . . . .	65
2.3.3	Microscopie électronique à haute résolution . . . . .	67
2.3.4	Imagerie en champ sombre aux grands angles . . . . .	69
2.3.5	Spectroscopie aux rayons X dispersive d'énergie . . . . .	70
2.3.6	Préparation des échantillons . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Méthodes numériques</b>	<b>73</b>
3.1	La dynamique moléculaire . . . . .	73
3.2	Méthode du gradient conjugué . . . . .	76
3.3	Monte Carlo Metropolis . . . . .	77
3.4	Code de croissance . . . . .	80
3.5	Les différents potentiels utilisés . . . . .	81
3.5.1	Méthode de l'atome immergé . . . . .	83
3.5.2	Potentiels de Lennard-Jones et Morse . . . . .	85
3.5.3	EAM Lennard-Jones . . . . .	87
<b>II</b>	<b>Formation de nanoparticules coeur-coquille Fe@Au</b>	<b>91</b>
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>93</b>
4.1	Conditions de synthèse . . . . .	94
4.1.1	Étude en température . . . . .	95
4.1.2	Nature de la matrice environnante . . . . .	98
4.2	Influence de l'épaisseur de la coquille d'or sur la morphologie du coeur de fer . . . . .	102



---

4.3	Vers de plus grandes nanoparticules . . . . .	107
4.4	Modification du mode de croissance . . . . .	114
4.4.1	Étude en température . . . . .	116
4.5	Rôle de l'épaisseur de la coquille d'or suivant un nouveau mode de croissance . . . . .	121
4.6	Propriétés physiques des nanoparticules Fe@Au . . . . .	123
4.6.1	Propriétés magnétiques des nanoparticules Fe@Au . . . . .	123
4.6.2	Activité catalytique des nanoparticules Fe@Au . . . . .	127
4.7	Conclusion . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Résultats théoriques</b>	<b>133</b>
5.1	Calcul des énergies de surface et d'interface . . . . .	133
5.1.1	Calcul des paramètres de maille . . . . .	134
5.1.2	Calcul des énergies de surface . . . . .	136
5.1.3	Calcul des énergies d'interface . . . . .	138
5.2	Croissance de nanoparticules Fe@Au . . . . .	142
5.2.1	Préparation des coeurs de fer . . . . .	142
5.2.2	Croissance avec le potentiel EAM . . . . .	143
5.2.3	Croissance avec le potentiel LJ-MORSE . . . . .	147
5.2.4	Croissance avec le potentiel EAM-LJ . . . . .	150
5.2.5	Un potentiel pour le système Fe@Au ? . . . . .	155
5.3	Prédictions pour le système Fe@Ag . . . . .	156
5.4	Conclusion . . . . .	162
	<b>Conclusion générale</b>	<b>163</b>
	<b>Annexe</b>	<b>171</b>
	<b>A Paramètres utilisés pour le potentiel EAM</b>	<b>171</b>
	<b>B Paramètres utilisés pour le potentiel LJ-MORSE</b>	<b>175</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>177</b>



# Introduction

Depuis le début de XXI<sup>e</sup> siècle, les nanoparticules suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs du fait des nouvelles propriétés physiques qu'elles amènent sur un large domaine d'applications. Parmi elles, il existe les nanoparticules bimétalliques, issues de l'association de plusieurs métaux. L'association de ces métaux permet de combiner les propriétés physiques de chaque métal, créer de nouvelles propriétés, optimiser une propriété déjà existante ou encore préserver une propriété de l'environnement extérieur. De ce fait, les nanoparticules bimétalliques sont particulièrement intéressantes car elles permettent une grande modulation des propriétés physiques souhaitées. La nature des métaux choisis, leur distribution au sein de la nanoparticule ainsi que leur structure cristalline sont des paramètres déterminants dans le choix de ces propriétés. Tous ces paramètres peuvent être influencés par la taille des nanoparticules ou encore le mécanisme de croissance de ces dernières, c'est pourquoi il est nécessaire de contrôler la croissance ainsi que la morphologie des nanoparticules bimétalliques afin de maîtriser les propriétés physiques et le comportement avec le milieu extérieur de ces dernières.

Le travail présenté ici est centré sur les nanoparticules bimétalliques Fe-Au adoptant une configuration chimique de type coeur-coquille dans laquelle le fer joue le rôle du coeur et l'or celui de la coquille. Le fer est un métal utilisé pour ses propriétés magnétiques et l'or pour ses propriétés optiques, mais aussi dans des applications biomédicales du fait de sa non-toxicité. En combinant ces deux métaux, il est possible d'obtenir des nanoparticules présentant à la fois des propriétés optiques et magnétiques, et même dans certains cas des propriétés magnéto-plasmoniques. Dans cette configuration, l'or recouvre entièrement le fer et le protège de l'oxydation, ce qui préserve ses propriétés magnétiques. De plus, l'or est un très bon candidat pour l'ancrage

de molécules biologiques, ce qui permettrait d'utiliser les nanoparticules Fe@Au pour des applications biomédicales.

Nous nous sommes donc intéressés à la morphologie des nanoparticules Fe@Au, l'influence de différents paramètres sur cette dernière, tels que l'épaisseur de la coquille d'or ou la taille des nanoparticules, et à l'étude des mécanismes de croissance de ces nanoparticules.

Ce travail est une étude combinée expérimentale et théorique. Dans un premier temps, les nanoparticules ont été synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron sous ultra-vide à partir d'un dépôt séquentiel du fer puis de l'or et leur morphologie ainsi que leur structure et leur composition ont été étudiées par différentes techniques de microscopie électronique telles que la microscopie électronique en champ clair, en mode haute résolution ou encore en mode STEM-HAADF, et EDX. Afin de compléter cette étude expérimentale et d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules, des simulations de type Monte-Carlo ont été réalisées dans le but de modéliser le dépôt des atomes d'or autour du coeur de fer. Plusieurs potentiels interatomiques ont ainsi été étudiés et testés afin de déterminer lequel était le plus adapté au système étudié.

Cette thèse se compose de cinq chapitres auxquels s'ajoutent des annexes. Le premier chapitre fait un état de l'art des nanoparticules bimétalliques en décrivant l'influence de la nature des matériaux choisis sur les propriétés physiques de ces dernières, les différentes voies de synthèse envisageables ainsi que les différentes configurations chimiques que de telles nanoparticules peuvent adopter. Pour finir, ce chapitre se focalise sur le système Fe-Au en mettant en avant ses spécificités et les études expérimentales et théoriques qui ont été réalisées.

Les second et troisième chapitres regroupent respectivement les techniques expérimentales et les méthodes numériques utilisées durant cette thèse pour réaliser l'étude sur les nanoparticules Fe@Au.

Le quatrième chapitre présente les résultats des études expérimentales. On y retrouve des études sur l'influence de l'épaisseur de la coquille d'or sur la morphologie du coeur de fer, l'influence de la taille des nanoparticules ou du mécanisme de croissance sur la morphologie des nanoparticules. Les propriétés magnétiques des nanoparticules

Fe@Au ont également été explorées et leur activité catalytique a été testée. Ces résultats sont également présentés à la fin de ce chapitre.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus à partir des études théoriques. La méthode de calcul des énergies de surface et d'interface des matériaux ainsi que les résultats qui en découlent y sont présentés. La croissance des nanoparticules Fe@Au a été étudiée grâce à des simulations Monte-Carlo à partir de différents potentiels interatomiques dont les résultats sont comparés et discutés ici. Pour finir, une étude sur le système Fe-Ag a été réalisée et comparée aux résultats obtenus avec le système Fe-Au.

Le manuscrit se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus et donne des perspectives à ce travail tant sur le volet expérimental que théorique.



# Première partie

## État de l'art





# Chapitre 1

## Les nanoparticules bimétalliques

Depuis le vingtième siècle, les nanotechnologies suscitent un fort engouement dû au fait que les nanoparticules ont des propriétés innovantes car différentes de celles des matériaux massifs. Une nanoparticule est une particule dont au moins une de ses trois dimensions est de l'ordre du nanomètre ( $<100\text{nm}$ ), cette taille nanométrique crée de nouvelles propriétés physiques liées aux effets de surface. En effet, le rapport surface/volume est bien plus grand dans un nano-objet que dans un matériau massif. Bien que les nanoparticules peuvent être de différentes natures (oxydes ou semi-conducteurs), dans cette thèse nous nous intéresserons uniquement aux nanoparticules métalliques.

Lors de l'élaboration de nanoparticules, il est possible de jongler sur différents paramètres tels que la nature chimique, la taille finale, la morphologie... afin de pouvoir moduler les propriétés physiques souhaitées. Dans le but de combiner ou d'améliorer les propriétés, il est également possible d'élaborer des nanoparticules bimétalliques, c'est à dire composées de deux éléments métalliques différents. Dans ce chapitre, nous nous pencherons sur les nanoparticules bimétalliques. Nous verrons leurs intérêts, les différentes voies de synthèses possibles ainsi que les configurations chimiques qui existent. Nous finirons par décrire le système FeAu, étudié dans cette thèse.

## 1.1 Choix des métaux et applications visées

Une nanoparticule bimétallique est une nanoparticule composée de deux métaux. L'association de ces deux métaux peut avoir plusieurs buts, qui seront développés dans ce qui suit.

### 1.1.1 Optimiser une propriété déjà existante

Dans certains cas, l'association de deux métaux permet de renforcer une propriété physique présente grâce à la présence des deux métaux. En effet, les nanoparticules bimétalliques ont dans de nombreux cas été synthétisées afin de moduler les propriétés optiques et magnétiques, qui sont des propriétés très recherchées pour des applications de type médical telles que le diagnostic, l'imagerie, le "drug-delivery" ou pour la thérapie [1-3].

Concernant les propriétés optiques, l'or, l'argent et le cuivre sont des matériaux de choix grâce à leur résonance plasmon de surface [4]. La résonance des plasmons de surface est un phénomène causé par l'interaction lumière-matière majoritairement utilisée pour mesurer la liaison d'une molécule accrochée à la surface d'un métal grâce à un récepteur. Lorsqu'une onde électromagnétique est envoyée sur un métal, les électrons de conduction de ce métal vont subir une oscillation forcée par le champ électrique incident [5]. Dans le cas de nanoparticules, dont toutes les dimensions sont typiquement inférieures à la longueur d'onde, l'ensemble de ses électrons vont interagir avec l'onde incidente. Pour certains métaux et pour certaines fréquences de l'onde incidente, la fréquence de l'onde est en cohérence avec l'oscillation des électrons de surface de la nanoparticule, comme illustrée sur la figure 1.1. C'est ce phénomène qui donne lieu aux résonances plasmons de surface localisées. Cette résonance est caractérisée par une forte augmentation de la réponse optique que ce soit en terme d'absorption ou de diffusion de l'énergie électromagnétique fournie par l'onde incidente.

Certaines nanoparticules bimétalliques présentent une forte résonance plasmon qui peut être contrôlée en faisant varier la composition métallique dans la nanoparticule ainsi que la taille [7]. Il est possible par exemple de moduler la position et l'intensité

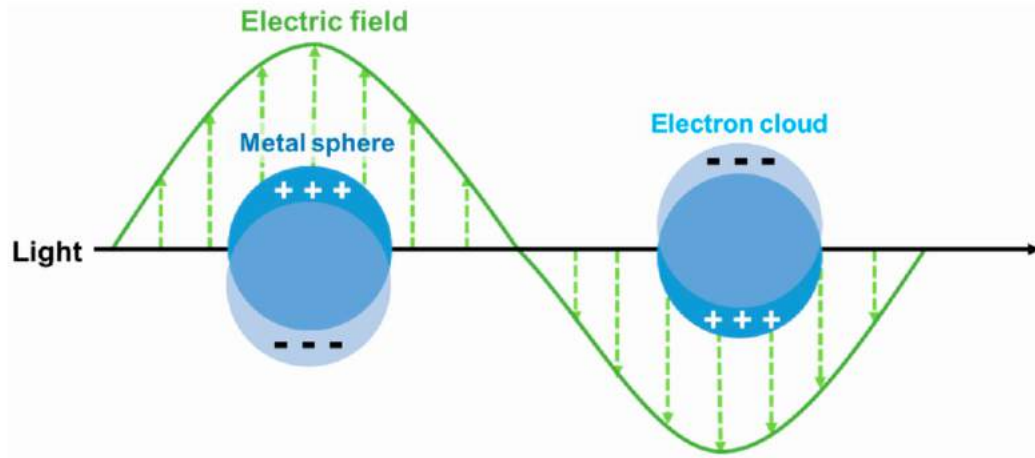


FIGURE 1.1 – Oscillations des plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques [6]

de la bande plasmon. Dans certains types d'applications, il peut être intéressant de décaler le signal de la bande plasmon dans le visible ou d'augmenter son intensité pour une meilleure détection. Il a été démontré que la résonance plasmon de nanoparticules bimétallique coeur-coquille Au-Ag peut être modulé en jouant sur le ratio Ag :Au lors de la synthèse [8-10]. La synthèse de nanoparticules bimétalliques Au-Pt et Au-Pd ont également permis de jouer sur la position de la résonance plasmon de surface de ces dernières en fonction de la taille des nanoparticules jusqu'à l'obtenir dans le visible et donc de pouvoir exploiter les propriétés photocatalytiques du platine et du palladium. [11].

Les nanoparticules bimétalliques peuvent également avoir un impact sur les propriétés magnétiques de certains composés en augmentant les performances magnétiques de ces derniers. Les nanoparticules magnétiques sont typiquement caractérisées par leur aimantation ( $M$ ), le champ coercitif ( $H_c$ ) ainsi que la constante d'anisotropie ( $K$ ) (Figure 1.2). L'aimantation à saturation est la valeur de l'aimantation maximale que possède le matériau, présente lorsque les moments magnétiques des particules sont tous alignés dans la direction d'un champ magnétique externe. Le champ coercitif représente l'intensité du champ qu'il est nécessaire d'appliquer pour démagnétiser le matériau et l'aimantation rémanente est l'aimantation que conserve le matériau

lorsque le champ appliqué est nul.

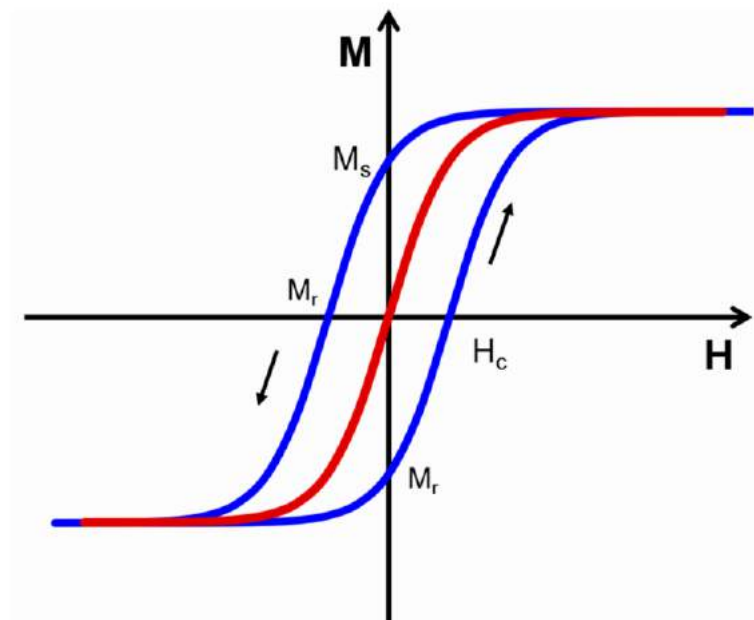


FIGURE 1.2 – En bleu : cycle d’hystérésis montrant le changement d’aimantation en fonction d’un champ magnétique externe appliqué. En rouge : Comportement superparamagnétique [6]

Il est intéressant de pouvoir manipuler ces propriétés afin de les adapter aux applications visées. Par exemple, en général, une forte aimantation à saturation permet d’avoir un temps de relaxation plus long ce qui est recherché pour les agents de contraste en imagerie médicale [12]. Une forte aimantation à saturation permet aussi d’augmenter l’émission de chaleur, recherchée en traitement par hyperthermie [13].

La synthèse de nanoparticules Fe-Co a permis de mesurer une des plus hautes aimantation à saturation ( $M_s \approx 148$  emu/g) [14]. En parallèle, des nanoparticules Co-Au ont été synthétisées par réduction chimique et ont montré une amélioration des propriétés magnétiques du cobalt [15].

En dessous d’une certaine taille, les nanoparticules peuvent avoir un comportement superparamagnétique (Figure 1.2 courbe rouge), c’est à dire que leurs moments magnétiques peuvent se retourner spontanément sous l’influence de la température. En l’absence de champ magnétique appliqué, si le temps de mesure de l’aimantation est

beaucoup plus grand que le temps moyen entre deux renversements alors l'aimantation mesurée est nulle. Il est également possible d'observer ce comportement en fixant le temps de mesure et en faisant varier la température. La transition ferromagnétique-superparamagnétique est alors observée pour une certaine température appelé température de blocage et notée  $T_B$  car en dessous de cette température l'aimantation est vue comme "bloquée" à l'échelle du temps de mesure. Les nanoparticules superparamagnétiques ne présentent donc pas d'aimantation si aucun champ magnétique n'est appliqué, cette propriété peut être utilisée pour transporter et amener les nanoparticules à leur cible [16].

### 1.1.2 Obtenir une nanoparticule multifonctionnelle

Combiner deux métaux peut aussi permettre de combiner les propriétés de chaque métal afin d'avoir une nanoparticule multifonctionnelle. Il est intéressant par exemple de coupler aux propriétés magnétiques des propriétés optiques ou catalytiques. On retrouve ce type de nanoparticules en catalyse ou médecine où le caractère magnétique est envisagé pour améliorer le processus d'utilisation du matériau, en permettant sa séparation facile du milieu réactionnel ou bien sa localisation à un endroit désiré à l'aide d'un champ magnétique extérieur. Dans le domaine de la catalyse, des systèmes associant un métal catalytiquement actif et un métal ayant des propriétés magnétiques sont actuellement très recherchés. La partie magnétique de la nanoparticule permet la récupération de cette dernière en fin de réaction d'une manière beaucoup plus simple que les techniques classiquement utilisées comme la filtration ou la centrifugation [17]. Par exemple, des nanoparticules Co-Pt et Ni-Pd ont été synthétisées dans cette optique [18, 19].

D'autres types de systèmes visent à associer les propriétés optiques aux propriétés magnétiques. Dans ce cas, les caractéristiques de la résonance plasmon telles que la position ou la largeur spectrale sont modulées par la présence du métal magnétique, la proportion de chaque métal ainsi que la configuration chimique de la nanoparticule [20, 21]. Généralement, le métal magnétique utilisé est Fe, Co ou Ni, et le métal plasmonique est Au ou Ag. Par exemple, des nanoparticules magnéto-plasmoniques telles

que AuFe, AuNi, AuCo, AgCo ou encore AgNi ont été synthétisées pour différents types d'applications telles que la catalyse, les biotechnologies ou la détection [22-26].

### 1.1.3 Stabiliser une propriété physique

Afin de préserver certaines propriétés, il est primordial que les nanoparticules soient protégées de toutes sortes d'agents oxydants tels que l'air ou l'eau. Or certains métaux, et en particulier les métaux magnétiques, sont très sensibles à l'oxydation, d'autant plus à l'état de nanoparticule. Afin de pallier à ce problème, une solution serait d'enrober les nanoparticules par des métaux nobles tels que l'or ou le platine. Cette configuration s'appelle "coeur-coquille" et sera développée plus tard. Grâce à cet enrobage, les propriétés physiques de la nanoparticule sont alors stabilisées et préservées. Par exemple, des nanoparticules d'oxyde de fer enrobées par de la silice présentent une excellente stabilité chimique [27], des nanoparticules de cobalt enrobées d'or ont également montré une grande stabilité ainsi qu'une aimantation préservée [28]. Un autre avantage est que si le métal est toxique, et qu'il est recouvert d'un autre métal étant biocompatible, alors il est possible de l'envisager dans des applications de type médical. L'or est un candidat idéal pour ce type d'applications car il est à la fois biocompatible et peu réactif. Le système Fe-Au en est également un très bon exemple et sera détaillé plus loin.

## 1.2 Les différentes voies de synthèse

Les nanoparticules peuvent être synthétisées par différentes voies de synthèse qui sont regroupées dans deux grandes catégories : les synthèses par la méthode "Bottom-Up" (du bas vers le haut) et les synthèses par la méthode "Top-Down" (du haut vers le bas). Une représentation simplifiée des deux processus est représentée Figure 1.3. Dans la méthode "Bottom-Up", la synthèse se fait à partir de l'atome et la taille de l'objet augmente jusqu'à atteindre celle de la nanoparticule, en passant par le cluster. On parle de méthode constructive. La synthèse par voie chimique est un très bon exemple de la méthode "Bottom-Up". Dans la méthode "Top-Down", au contraire,

on parle de méthode destructive car le matériau massif est réduit à des particules à l'échelle nanométrique.

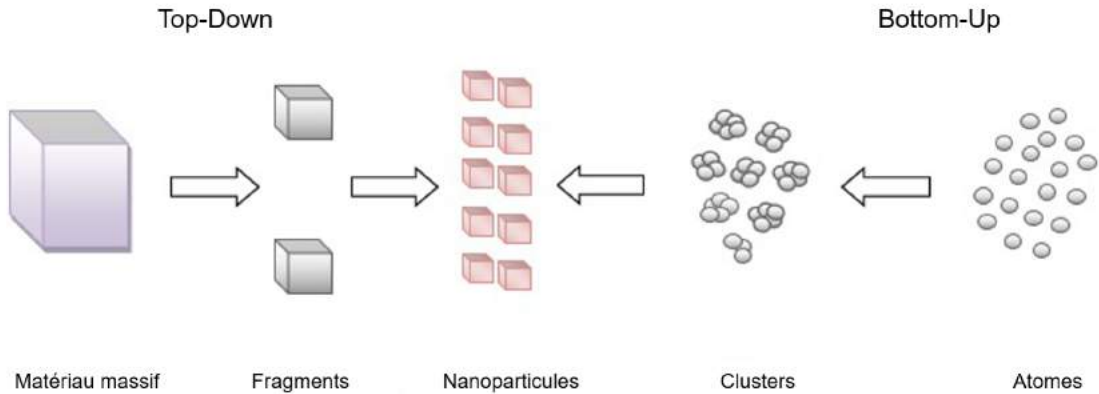


FIGURE 1.3 – Les deux grandes méthodes de synthèse de nanoparticules [29]

### 1.2.1 Synthèse par la méthode "Bottom-Up"

#### – Réduction chimique

La réduction chimique est une décomposition chimique de particules stabilisées dans une matrice ou par des ligands. Cette méthode permet une grande variété de conditions expérimentales sur lesquelles il est possible de facilement jouer. Le rendement est également important par rapport aux méthodes "Top-down". Il est possible d'utiliser plusieurs types de produits initiaux : il y a par exemple la réduction d'oxydes métalliques [30]. Dans ce composé, le métal est sous forme de cations et est lié à des oxydes, sa réduction permet d'isoler les atomes du métal et de les neutraliser pour pouvoir ensuite les faire croître jusqu'à obtenir des nanoparticules. Plus ancienne, il existe aussi la réduction de sels métalliques [31, 32], qui repose sur le même principe. Plus facile à décomposer, on peut également utiliser des précurseurs organométalliques qui se décomposent facilement dans un solvant adéquat et à des températures en général inférieures à 100°C [33].

Dans ce type de réactions, la taille et la morphologie sont contrôlées par la température de synthèse et la présence de ligands. En effet, la morphologie des nanoparticules sera fortement dépendante non seulement de la nature des ligands ainsi que de leur concentration dans le milieu réactionnelle, mais aussi de la vitesse d'injection

de ces derniers dans le milieu réactionnelle et du moment choisi dans la réaction pour les injecter.

- Ablation laser

Lorsqu'un faisceau laser est condensé à la surface d'une cible métallique, la température de la zone irradiée augmente très rapidement ce qui provoque l'évaporation de la cible. La collision entre les espèces évaporées (atomes et clusters) et les molécules environnantes crée un plasma très diffus. Les nanoparticules sont produites lors de la condensation de ce plasma. Cette technique peut être réalisée en milieu gazeux ou liquide [34, 35].

- Évaporation thermique

L'évaporation thermique est également basée sur l'évaporation d'une cible métallique, cette fois par chauffage à l'aide d'une résistance placée sous la cible. La température choisie dépend du matériau choisi et correspond à la température pour laquelle les éléments chimiques se décomposent. Les atomes qui s'échappent de la cible peuvent ensuite être déposés sur un substrat [36, 37].

- Évaporation par faisceau d'électrons

Le principe de cette technique est semblable à celui vu juste avant mais en utilisant cette fois un faisceau d'électrons pour induire une augmentation de la température de la cible. Le faisceau va bombarder la cible et faire passer les molécules de la cible en phase gazeuse [38].

- Sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution et gélifiante". Le principe est de faire passer une suspension colloïdale stable de particules solides dans un liquide appelé "sol" vers un gel dont la concentration en solide est plus importante qu'en liquide. On évapore ensuite le solvant du gel et on obtient un réseau



continu constitué de la phase solide. Cette méthode consiste principalement en deux réactions : une hydrolyse et une condensation. De nombreuses nanoparticules bimétalliques sont synthétisées par la méthode sol-gel telles que Au-Ag, Au-Pd ou encore Au-Pt [39]. C'est une méthode économique qui ne demande pas l'utilisation de forte température.

– Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est le dépôt d'un film fin provenant d'une phase gazeuse sur un substrat. Ce dépôt se réalise dans une chambre à température ambiante en présence de molécules en phase gazeuse. En introduisant un substrat préalablement chauffé à l'intérieur de l'enceinte, une réaction de décomposition des molécules a lieu et un film se dépose sur la surface du substrat. Le principal paramètre sur lequel il est possible de jouer est la température du substrat [40, 41].

– Pulvérisation cathodique

Comme la méthode précédente, la pulvérisation cathodique (ou sputtering en anglais) est basée sur l'évaporation d'une cible métallique, dans ce cas grâce à un plasma. Cette technique est celle utilisée lors de ma thèse pour la synthèse des nanoparticules Fe@Au, elle sera décrite plus en détail dans le chapitre 2.

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées à l'aide d'un sputtering [42], une couche mince d'argent-carbone a été formée suite à un co-dépôt d'une cible d'argent et de graphite et des nanoparticules d'argent ont été observées suite à la diffusion de surface des espèces. Les températures utilisées allaient de 77K à 773K. Des nanoparticules de cobalt ont également été synthétisées à partir d'une couche mince de Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue par un co-dépôt de cobalt et d'alumine à l'aide d'un sputtering [43]. Les propriétés structurales, magnétiques et la morphologie ont été étudiées en fonction de la température de recuit. Après un recuit à plus de 500°C, une orientation préférentielle des plans (002) des nanoparticules de cobalt est observée. De plus, les nanoparticules de cobalt présentent une structure hexagonale compact stable jusqu'à 700°C, puis se transforme en cubique face centrée à 1100°C. A température ambiante, le cycle d'hystérésis ne montre aucun axe de facile aimantation, cependant après un recuit à température plus élevée, une axe de facile aimantation

ainsi qu'une anisotropie ont été observés.

- Utilisation d'une source de nanoparticules

Cette technique utilise la pulvérisation cathodique mais la formation des nanoparticules et leur croissance se produisent à partir d'une vapeur d'atomes métalliques issue de la cible en présence d'un unique gaz ou d'un mélange gazeux. En adaptant la pression, cette vapeur peut se condenser en vol, ce qui conduit à la germination des nanoparticules ainsi qu'à leur grossissement. Ces dernières se déposent finalement sur le substrat, déjà formées. Cette technique est souvent utilisée pour la synthèse de nanoparticules bimétalliques, comme par exemple les nanoparticules Co-Au présentées dans l'étude de Mayoral et al. [44].

### 1.2.2 Synthèse par la méthode "Top-Down"

- La lithographie optique

Le principe de cette technique est de reproduire dans une résine photosensible le motif souhaité. La résine photosensible est déposée sous forme de film fin à la surface d'un substrat, par-dessus laquelle est posé un masque formé de zones transparentes et opaques, permettant de définir le motif souhaité. La résine est ensuite exposée à une radiation lumineuse. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet un bon contrôle de la morphologie, la taille et de l'organisation des nano-objets sur la surface. Néanmoins, cette technique génère des défauts cristallins lors de l'élaboration ce qui ne permet pas d'obtenir des structures nanométriques optimales. [45].

- La lithographie à faisceau d'électron

Cette technique repose sur le même principe que celle vue précédemment, mais la résine est exposée cette fois à un faisceau d'électron. Cette dernière doit donc être sensible aux électrons. De ce fait, le faisceau d'électron peut modifier la solubilité des zones de la résine exposées, ce qui permet par la suite une élimination sélective. L'avantage de cette technique par rapport à la lithographie optique est qu'elle dépasse la limite imposée par la diffraction de la lumière et permet donc de créer des objets pouvant aller jusqu'à une dizaine de nanomètres, et elle ne requiert pas de

masque [46].

– La lithographie par nanoimpression

La lithographie par nanoimpression repose sur la création de motifs par déformation mécanique de la surface d'impression. Un poinçon recouvert d'un motif est appliqué sur un film souple qui durcit sous l'effet de la chaleur ou de la lumière UV pendant l'impression. Le film conserve alors par la suite le motif imprimé à partir du poinçon.

C'est une méthode à faible coût, simple, à haut débit et à haute résolution [47].

– Le moulin à billes

Aussi appelé broyeur à billes, le moulin à billes a pour but de moudre des solides en poudres très fines, c'est un procédé permettant de produire des nanoparticules en suspension dense. Il est principalement composé d'un tambour qui est mis en rotation. On y insère l'élément à moudre ainsi que des éléments de broyage. Les forces centrifuges créées par la rotation du moulin induisent des impacts et les éléments à moudre sont fracturés et soudés à froid sous un impact à haute énergie par les éléments de broyage [48].

Plusieurs méthodes de synthèse sont envisageables pour la synthèse de nanoparticules bimétalliques. Chacune présente des avantages et permette de contrôler différents paramètres afin d'obtenir la composition ou encore la morphologie souhaitée. L'ablation laser permet la synthèse de nanoparticules stabilisées sans l'ajout de ligands, ce qui est un avantage comparé aux techniques par voie chimique. Cependant elle nécessite toujours un solvant, il faut donc faire attention à ce que les métaux utilisés ne réagissent pas avec ce dernier et ça implique également des étapes de purification et d'extraction par la suite. L'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique sont des méthodes qui n'utilisent pas de solvant, les synthèses sont réalisées sous ultravide ce qui limite énormément la présence de composés susceptibles d'interagir avec les métaux et il n'y a pas besoin d'étapes supplémentaires à la fin de la réaction.

Cependant, ces méthodes nécessitent des équipements très coûteux. De plus, la pulvérisation n'est pas parfaitement orientée sur la cible ce qui engendre un dépôt sur les pièces qui composent le bâti, ces pièces sont donc salies. L'évaporation thermique ajuste la température de chauffage en fonction du métal à déposer, cependant il est possible que cette température soit trop élevée pour certains métaux, ce qui fait de cette méthode une méthode non adaptée pour ces métaux en question.

Par ailleurs, seuls les méthodes "bottom-up" permettent la synthèse de nanoparticules ayant une taille d'environ 10 nm ou moins.

La configuration chimique que vont adopter les deux métaux est un critère également décisif vis-à-vis du comportement que les métaux auront l'un par rapport à l'autre et des propriétés que la nanoparticule présentera. Nous verrons plus en détail dans la partie suivante les différentes configurations chimiques que peut adopter une nanoparticule bimétallique ainsi que ce que cela implique.

### 1.3 Les différentes configurations

En ce qui concerne les nanoparticules bimétalliques, la question de la distribution des éléments au sein de la nanoparticule est primordiale. En effet, la réactivité et les propriétés de cette dernière dépendent fortement de la configuration de la nanoparticule, c'est-à-dire de l'arrangement que les deux métaux vont prendre l'un par rapport à l'autre. Il est possible d'observer trois types de morphologie différentes : les alliages ordonnés et désordonnés, les coeur-coquilles ou multi-coquilles et les Janus (Figure 1.4).

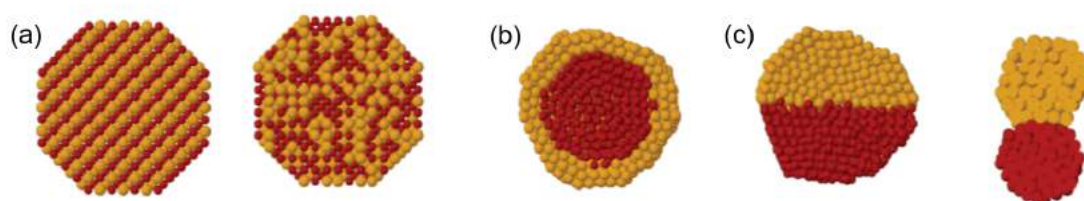


FIGURE 1.4 – Configurations chimiques des nanoparticules bimétalliques. (a) Alliages ordonnés et désordonnés (b) Coeur-coquille (c) Janus. [49]

Le choix d'une morphologie peut dépendre de plusieurs paramètres [49] :

- Les forces des liaisons atomiques

En fonction des forces interatomiques entre les atomes d'un même métal et entre les atomes provenant des deux différents métaux, on peut favoriser soit un mélange total des deux métaux, soit une ségrégation. Si les liaisons interatomiques au sein d'un même métal sont plus fortes que les liaisons entre les atomes des deux métaux alors la nanoparticule va avoir tendance à favoriser la ségrégation des deux métaux, au contraire si les liaisons entre les atomes deux métaux sont plus fortes alors la nanoparticule va plutôt favoriser le mélange.

- Les énergies de surface et d'interface

Si l'énergie d'interface des deux métaux est plus favorable que les énergies de surface, la nanoparticule va avoir tendance à créer des interfaces tandis que si l'énergie d'interface est défavorable, la nanoparticule va plutôt avoir tendance à créer le moins d'interface possible et la ségrégation sera privilégiée.

- La taille des atomes dans la nanoparticule

Les atomes de petite taille ont tendance à occuper un espace le plus confiné stériquement et préféreront donc une structure Janus ou coeur-coquille en occupant la place du coeur.

- Les transferts de charges

Les transferts d'électrons d'un élément moins électronégatif vers un élément plus électronégatif favorise le mélange des atomes des deux métaux dans la structure.

- Les liaisons avec l'environnement

Les métaux qui ont des liaisons très favorables avec le substrat ou les ligands si il y en a, seront plus facilement placés à l'extérieur de la structure afin qu'ils puissent

réaliser ces liaisons. Dans le cas d'une structure coeur-coquille ces métaux occuperont donc la place de la coquille.

- Les effets électroniques/magnétiques

Dans certains cas, pour certaines tailles, compositions ou arrangements, la structure peut être stabilisée grâce à la structure électronique d'un métal ou l'interaction spin-électron.

- La voie de synthèse et les mécanismes de croissance

En fonction de la méthode ainsi que des conditions de synthèse choisies, il est possible de contrôler et de favoriser une structure par rapport à une autre. Wanjala et al. [50, 51] synthétisent par voie chimique suivie d'une activation thermique des nanoparticules bimétalliques Au-Pt ayant une structure allant de l'alliage au Janus en jouant sur les conditions de synthèse, la composition chimique et le substrat. En parallèle, Föster et al. [52] ont mené une étude théorique sur l'influence des mécanismes de croissance sur la structure des nanoparticules bimétalliques.

Tous ces paramètres peuvent donc influencer le choix de la morphologie qu'adoptera la nanoparticule. Dans les parties qui suivront nous décrirons plus en détail chaque morphologie en s'appuyant sur des exemples de la littérature.

### 1.3.1 Les alliages

Les alliages sont un mélange des deux métaux. Ils peuvent être soit ordonnés (sur la figure 1.4 (a) à gauche) ou désordonnés (sur la figure 1.4 (a) à droite), dans ce cas là on parle aussi de solution solide. Dans le cas où la nanoparticule est un alliage ordonné, elle est constituée d'un agencement de plan d'atomes alternant les deux métaux qui la composent.

L'alliage permet aux deux métaux d'être accessibles et d'interagir avec l'environnement, ce qui permet d'envisager de nouvelles possibilités notamment en catalyse. Des alliages Pt-Rh et Pt-Re [53] ainsi que Au-Ag, Au-Pt et Au-Ru [54] ont été synthétisés pour leur rôle de catalyseur. Afin de coupler deux propriétés, un alliage Au-Ag a éga-

lement été synthétisé [55], c'est une nanoparticule qui possède à la fois des propriétés plasmoniques et catalytiques. Concernant le magnétisme, Liu et al. [56] ont synthétisé un alliage Fe-Rh et ont montré que la nature et l'orientation de la surface de la nanoparticule jouent un rôle important dans la stabilisation de cette dernière en état ferromagnétique à basse température tandis que habituellement, à l'état de bulk, cet alliage est antiferromagnétique en dessous de 370K.

### 1.3.2 Les Janus

La configuration Janus correspond à la ségrégation de deux métaux en deux domaines accolés, qui partagent une interface plus ou moins grande composée d'un alliage des deux métaux. Ce type de nanoparticule présente en général deux propriétés distinctes [57].

Ce type de nanoparticule est particulièrement utilisé dans des applications biomédicales. En effet, en regroupant deux métaux ayant une hydrophobicité différente, il est possible d'augmenter l'efficacité des propriétés de la nanoparticule dans des environnements composés de plusieurs solvants tel que l'eau et l'huile [58]. Il est aussi possible de délivrer deux types de médicament avec des solubilités différentes. Garbuzenko et al. ont préparé des nanoparticule de type Janus ayant la capacité de délivrer deux médicaments afin de ralentir le développement d'une tumeur [59]. Un autre exemple est l'utilisation de ces nanoparticules comme agent de contraste en imagerie médicale. Des nanoparticules en configuration Janus FeO-Au ont été testées comme agent de contraste dans de nombreux types d'imagerie (IRM, CT..). Ce type de nanoparticule présente à la fois des propriétés magnétiques et plasmonique utiles dans l'imagerie, de plus elles offrent deux surfaces bien distinctes chimiquement pour la fonctionnalisation [60].

### 1.3.3 Les coeur-coquille

La structure coeur-coquille est constituée d'un coeur composé d'un premier métal entouré d'une coquille composée d'un second métal. Dans la littérature, on trouve ce type de configuration notée sous la forme A@B où A représente le métal qui se trouve au coeur et B le métal qui compose la coquille.

Dans ce type de structure, le seul métal qui est exposé au milieu environnant est le métal qui compose la coquille de la nanoparticule. Par conséquent, la coquille protège le métal qui se trouve au coeur en le recouvrant. Le métal du coeur devient inerte et isolé du milieu extérieur ce qui le protège et empêche son oxydation.

De nombreuses nanoparticules en configuration coeur-coquille montrent des propriétés améliorées dû à un effet de synergie entre les deux métaux non observées pour des nanoparticules en configuration d'alliage ou monométallique [61]. C'est le cas en particulier des nanoparticule coeur-coquille Au@Ag élaborées par voie chimique [62] qui montrent une amélioration des propriétés catalytiques. Un autre effet observable de cette structure est l'interaction entre le coeur et la coquille, cet effet est plus généralement présent avec des métaux magnétiques [63]. Cette interaction se fait entre un métal antiferromagnétique et un métal ferromagnétique et a été observé pour la première fois par Meiklejohn and Bean en 1956 [64] à partir d'une structure coeur-coquille Co@CoO élaborées par réduction chimique. En jouant sur cette interaction, il est possible de modifier les propriétés magnétiques de la nanoparticule en introduisant un décalage du cycle d'hystérésis par exemple [63].

Le système Fe-Au étudié lors de cette thèse, dans les conditions expérimentales utilisées, présente une configuration en coeur-coquille avec le fer qui occupe la place du coeur et l'or la coquille. Les intérêts de cette structure appliqués à ce système seront développés dans le chapitre qui suit.

En ce qui concerne les méthodes de synthèse des nanoparticules coeur-coquille, seulement quelques méthodes par voie physique existent comparées aux nombreuses méthodes par voie chimique.

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique souvent utilisée pour synthétiser des nanoarchitectures composées d'un coeur et d'une ou plusieurs coquilles. Par exemple, Lauhon et al. [65] utilisent cette méthode dans le but de former des hétérostructures de nanofils. Les auteurs utilisent des particules d'or comme catalyseur dans la réaction de croissance des nanofils, ensuite en introduisant différents types de réactants et en jouant sur les conditions expérimentales, des nanofils de Si-Ge et Si-Ge-Si avec une structure de coeur-coquille ont été synthétisés.

Des cages de carbone peuvent également être synthétisées sous vide après le dépôt d'atomes métalliques sur des films de carbone amorphe sous haute température. La



microscopie électronique en transmission montre que c'est le cas pour le nickel : les atomes de nickel forment le coeur et ensuite les atomes de carbone du substrat diffusent vers le coeur de nickel et forment une coquille de plusieurs couches de graphène [66].

La synthèse de nanoparticules coeur-coquille sous vide reste tout de même problématique, le principal inconvénient d'un dépôt sous vide est l'effet d'ombre, c'est-à-dire que le côté de la particule qui est face à l'évaporateur est enrobé mais ce n'est généralement pas le cas de la face qui est cachée. Par exemple, le film métallique évaporé sur des sphères de silice sur du verre a uniquement recouvert la moitié des sphères [67]. Sweeney et al. ont développé une stratégie afin de pallier à ce problème [68]. Les auteurs ont synthétisé des coquilles en forme de pyramide inversées. Ils ont tout d'abord créé des cavités sur un substrat de silicium recouvert d'or et de titane. Ensuite, les cavités ont été recouvertes d'une couche d'or (25 nm d'épaisseur), des particules de silice ou de polystyrène ont été déposées dans les cavités. Une deuxième couche d'or (25 nm d'épaisseur) a été déposée au dessus des particules afin de compléter la structure en coeur-coquille.

Davies et al. ont synthétisé des nanoparticules Au@Pd grâce à un dépôt en phase vapeur [69]. Ils ont déposé par un dépôt séquentiel de l'or puis du palladium sur un substrat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans une enceinte sous vide. Les deux métaux forment des nanoparticules d'or et de palladium, puis grâce à un recuit à  $573^\circ\text{C}$  pendant une minute, les atomes diffusent et forment des nanoparticules avec une structure coeur-coquille. Les nanoparticules étudiées pendant ma thèse ont une structure coeur-coquille, élaborées par voie physique sous ultra vide, elles sont un très bon exemple pour illustrer les avantages d'une telle structure. Leurs caractéristiques ainsi que la méthode utilisée pour les synthétiser seront détaillées dans la partie qui suit.

## 1.4 Le système Fe-Au

Le système Fe-Au est un système qui possède de nombreux avantages et des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications, et particulièrement des applications biomédicales. De ce fait, c'est un système qui est recherché et pour lequel de nombreux travaux ont été effectués. De nombreuses personnes ont travaillé sur sa synthèse, que ce soit par voie chimique ou physique, ainsi que sur ses propriétés.

Lors de ma thèse j’ai étudié les nanoparticules Fe@Au, j’ai effectué leur synthèse par voie physique à l’aide d’un bâti de pulvérisation cathodique et j’ai étudié leur propriétés structurales grâce à la microscopie électronique. Par cette méthode de synthèse, les nanoparticules présentent une forme originale dans laquelle le coeur de fer montre une géométrie cubique et l’or forme des pyramides tronquées sur chaque face du cube de fer. En parallèle j’ai également effectué une étude théorique afin de comprendre les mécanismes de formation d’une telle structure.

Dans cette partie nous verrons tout d’abord les intérêts de ce système ainsi que les propriétés qui peuvent en découler. Nous ferons ensuite l’état de l’art des travaux effectués sur le système Fe-Au aussi bien théoriquement qu’expérimentalement.

### 1.4.1 Propriétés et exemples d’applications

Il est connu que les nanoparticules d’or et de fer monométalliques présentent des propriétés uniques à l’échelle nanométrique [70-72]. En effet, le fer possède des propriétés magnétiques très intéressantes. Cependant, un des plus grand défi quant à la synthèse de nanoparticules de fer est de les protéger de l’oxydation qui pourrait altérer leurs fortes propriétés magnétiques. De plus, le fer au degré d’oxydation zéro se trouve être toxique pour l’organisme, ce qui exclut son utilisation dans le domaine médical [73]. L’or lui, possède des propriétés plasmoniques et il est un très bon candidat pour effectuer de l’ancrage de molécules biologiques à sa surface. De plus, c’est un matériau biocompatible donc il est possible de l’envisager dans des applications biomédicales. Ses propriétés plasmoniques permettent aux nanoparticules d’or d’être utilisées aussi bien comme agent de contraste pour des techniques d’imagerie optique [74, 75], que pour la destruction de cellules cancéreuses en générant de la chaleur induite par plasmon grâce à un laser (thérapie photothermique) [76-78].

Le système Fe-Au permet de combiner les propriétés de ces deux matériaux et d’avoir accès à des nanoparticules magnétiques et plasmoniques. De plus, lorsque les nanoparticules adoptent une structure coeur-coquille avec le fer au centre entouré d’une coquille d’or, cela permet de protéger le coeur de fer toxique de l’oxydation grâce à une coquille d’or biocompatible. Dans cette configuration, les propriétés magnétiques du fer sont donc préservées, et l’or est disponible pour effectuer de l’ancrage de molécules biologiques. Grâce à leur biocompatibilité et à leur fortes propriétés magnétiques et

plasmoniques, ces nanoparticules peuvent être utilisées dans des applications biomédicales. En effet, on peut envisager par exemple de les chauffer grâce au magnétisme du fer et donc d'effectuer un traitement par hyperthermie, ou encore de les diriger jusqu'à une cellule cible et libérer des molécules pour traiter localement une tumeur (drug delivery en anglais).

Des travaux ont été réalisés afin d'illustrer l'efficacité des nanoparticules Fe@Au pour certains types d'applications. Par exemple, Cho et al. [79] ont synthétisé des nanoparticules Fe@Au et ont étudié leur application comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Les résultats montrent que les nanoparticules sont des agents de contraste satisfaisants, et qu'elles sont biocompatibles grâce à la coquille d'or qui les recouvre. En parallèle à cette étude, Larson et al. [80] ont synthétisé des nanoparticules coeur-coquille  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Au et ont montré leur efficacité tout d'abord comme agent de contraste pour des cellules cancéreuses en IRM mais aussi en imagerie optique grâce aux propriétés à la fois magnétiques et optiques de ces nanoparticules. Après avoir fonctionnalisé les nanoparticules avec une molécule capable de détruire un biomarqueur couramment utilisé pour de nombreux cancers de la peau, les auteurs ont montré que les nanoparticules étaient capables de détruire sélectivement les cellules cancéreuses en utilisant une thérapie photothermique. La fonctionnalisation ainsi que la biocompatibilité de ces nanoparticules ont également été étudiées par Bandyopadhyay et al. [81]. Dans cette étude, les nanoparticules Fe@Au ont été fonctionnalisées avec du polyéthylène glycol (PEG) qui est une molécule principalement utilisée dans le traitement contre le cancer car elle permet de protéger les nanoparticules de toute dégradation provenant du tissu ou de la cellule où elles se trouvent et donc assure le bon fonctionnement des nanoparticules. Une fois fonctionnalisées, les nanoparticules sont utilisées pour réaliser des tests *in vitro* sur des cellules enveloppantes olfactives ainsi que sur des cellules souches neurales humaines. Dans les deux cas, aucun effet toxique ni dégradation pendant ou après l'étude n'a été observé, ce qui confirme la biocompatibilité et la stabilité de ces nanoparticules fonctionnalisées. Kayal et al. ont également fonctionnalisé des nanoparticules Fe@Au mais avec de la doxorubicine qui est un médicament anti-cancéreux [73]. Les auteurs ont montré que l'ancrage était efficace car seulement 25 % des médicaments adsorbés ont été libérés en 80h. Les tests ont été réalisés grâce à un appareil simulant le système circulatoire humain *in vitro* afin de déterminer la rétention des nanoparticules lorsqu'elles sont exposées à un

champ magnétique externe. Les résultats ont montré que les nanoparticules étaient de très bons candidats pour transporter des médicaments et les rejeter dans des cellules tumorales car un fort pourcentage des nanoparticules (au maximum 70 % en fonction des conditions expérimentales) ont été retenues dans la tumeur sous l'application d'un champ magnétique externe et malgré une vitesse d'écoulement de fluide physiologique pertinente.

Tous ces exemples montrent que les nanoparticules Fe-Au sont des candidats très intéressants pour des applications de type biomédicale grâce à leurs propriétés uniques. Cependant, pour pouvoir exploiter ses propriétés il est indispensable de contrôler sa morphologie comme nous l'avons vu dans la partie précédente. De plus, il est également nécessaire de contrôler la structure cristalline des deux matériaux. En effet, l'ancrage de molécules biologiques à la surface des facettes d'or est spécifique, et en fonction de la facette d'or exposée, les molécules adsorbées ne seront pas les mêmes. Ces propriétés d'adsorption ont été étudiées par DFT [82] sur des surfaces d'or (111), (100) et (110) en utilisant une molécule d'ampicilline (un antibiotique). Les calculs ont montré que la surface d'or (110) était la plus favorable énergétiquement pour l'ancrage de cette molécule. Une autre étude a utilisé la glycine comme molécule et grâce à des simulations de métadynamique, les auteurs ont montré que la préférence d'adsorption de la molécule sur les facettes d'or dépend de la taille de la nanoparticule d'or [83]. La glycine préfère se lier à la facette (110) de l'or pour des tailles de nanoparticules de 1.0 et 2.0 nm, sur les arêtes pour des tailles de 3.0 nm et sur la facette (111) pour des nanoparticules de 4.0 et 5.0 nm. Il est également important de contrôler la nature cristalline du fer car il a été montré que le magnétisme du fer dépendait de la structure cristalline de ce dernier [84]. En effet, le fer avec une structure monocristalline présente des propriétés magnétiques supérieures à celles du le fer avec une structure polycristalline. Le fer polycristallin a une structure avec différents domaines ce qui induit plusieurs orientations d'axes de facile aimantation.

### 1.4.2 Relation d'épitaxie

Afin de contrôler la morphologie des nanoparticules et l'orientation cristalline des métaux, il est essentiel de connaître les relations d'épitaxie existantes entre les deux métaux. Dans le cas du fer bcc et de l'or fcc, nous allons développer les deux princi-

pales. La première est la relation d'épitaxie de Bain [85] et permet la croissance de l'or sur les facettes (100) du fer suivant la relation suivante :  $\text{Au}\{100\}\langle 100 \rangle // \text{Fe}\{100\}\langle 110 \rangle$  (voir Figure 1.5). En prenant comme paramètre de maille du fer  $a_{\text{Fe}}=0.28665$  nm et celui de l'or  $a_{\text{Au}}=0.40784$  nm [86], on obtient un désaccord de de maille à l'interface très faible d'une valeur de  $f = (a_{\text{Au}} - a_{\text{Fe}}\sqrt{2})/a_{\text{Au}} = 0.6\%$ . Dans cette relation d'épitaxie, la facette d'or (100) subit une rotation de  $45^\circ$  par rapport à la facette (100) du fer. La deuxième relation d'épitaxie autorise la croissance de l'or (111) sur la facette (110) du fer. Dans cette situation, la facette de l'or (111) et sa direction  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$ , s'alignent sur la facette (110) du fer soit parallèlement à la direction  $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ , soit parallèlement à la direction  $\langle 001 \rangle_{\text{Fe}}$ . Dans le premier cas, la relation d'épitaxie est connue sous le nom de Kurdjumov-Sachs (KS) [87] et dans le second cas, sous le nom de Nishiyama-Wassermann (NW) [88, 89] (voir Figure 1.5). Dans les couches minces, l'orientation préférentielle dépend du rapport entre les distances des premiers voisins des deux cristaux. Dans le système Fe-Au, la distance des premiers voisins est 0.28838 nm pour l'or et 0.2482 nm pour le fer, ce qui donne un rapport de 1.162. Ce rapport est très proche de la valeur de 1.155 pour laquelle la relation d'épitaxie de NW est favorisée [90]. Cette relation s'écrit :  $\text{Au}\{111\}\langle 110 \rangle // \text{Fe}\{110\}\langle 100 \rangle$ . On peut remarquer que si cette relation est satisfaisante pour une des colonnes atomiques de l'or  $[\bar{1}10]_{\text{Au}}$ , parallèle à la direction  $[001]_{\text{Fe}}$  du fer, où le décalage  $f$  sera similaire à celui de la relation d'épitaxie de Bain (0.6%), ce n'est plus le cas pour les autres colonnes atomiques où on remarque un décalage considérable entre les deux réseaux. Ce décalage suivant la direction  $[110]$  du fer donne une valeur de  $f$  d'environ 23%. De ce fait, la facette d'or (111) va être fortement compressée lorsqu'elle va croître sur une facette (110) du fer ce qui entraîne une grande quantité d'énergie élastique emmagasinée dans la couche d'or.

Synthétiser des nanoparticules FeAu est un défi car le fer et l'or sont deux matériaux avec une très faible miscibilité à température ambiante [91, 92]. De plus, ces deux matériaux ont une différence importante d'énergie de surface ce qui favorise la ségrégation. La face (111) de l'or a pour énergie  $1.500 \text{ J.m}^2$  et la face (100) du fer a une énergie de  $2.417 \text{ J.m}^2$  d'après les valeurs expérimentales [91]. Cependant, des nombreux travaux ont permis la synthèse de nanoparticules bimétalliques FeAu, que ce soit par voie chimique ou physique. L'état de l'art des études qui ont été réalisées sur ces nanoparticules sera présenté dans les parties suivantes.

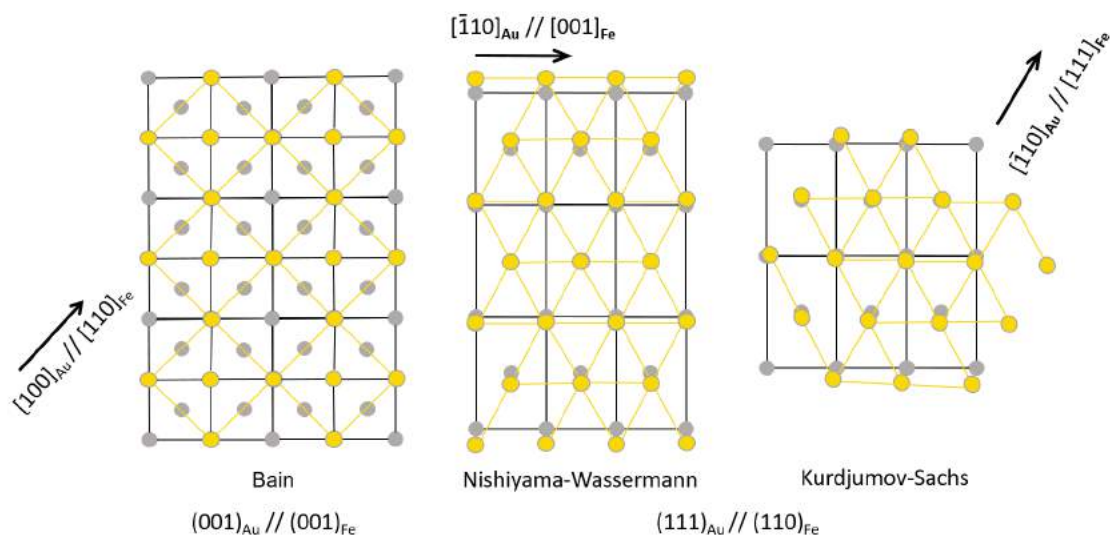


FIGURE 1.5 – Vue en plan de l'interface AuFe : de gauche à droite les relations d'épitaxie de Bain, de Nishiyama-Wasserman et Kurdjumov-Sachs

### 1.4.3 Études expérimentales sur le système FeAu

Nous avons vu que la synthèse des nanoparticules Fe@Au était un challenge dû à l'immiscibilité des deux métaux ainsi qu'à leur forte ségrégation à l'échelle du matériau massif. Cependant certaines techniques expérimentales permettent la synthèse de ces dernières. Par voie chimique, la méthode de la micelle inversée est la méthode qui a été le plus utilisée pour synthétiser ces nanoparticules [93-97]. Cette méthode est utilisée généralement pour effectuer une séparation sélective et purifier des molécules biologiques, mais elle peut aussi être utilisée pour la synthèse de nanoparticules. Les micelles inversées sont des gouttes de taille nanométrique composées d'une phase aqueuse, stabilisées par des surfactants dans une phase organique. Ce système permet de réaliser des réactions spécifiques pour le développement de matériaux en contrôlant leur taille et leur morphologie.

Par exemple, Lin et al. [97] utilisent cette méthode pour synthétiser des nanoparticules Fe@Au ayant une taille d'environ 10 nm. Ces nanoparticules s'assemblent en chaînes de taille micrométrique sous un champ magnétique externe de 0.5T. Les mesures magnétiques montrent que les nanoparticules sont superparamagnétiques avec

une température de blocage  $T_B$  de 42K. A 300K aucun champ coercitif ni aucune aimantation rémanente n'est observé, tandis qu'à 2K, le champ coercitif relevé est de 728 Oe et l'aimantation rémanente de 4.12 emu/g. Ces nanoparticules présentent aussi un décalage du pic d'absorption du spectre UV-VIS. Le pic se trouve à 555 nm alors que pour l'or pur il se situe vers 526 nm. D'autres nanoparticules synthétisées par cette méthode affichent une taille d'environ 20 nm [96]. Des mesures magnétiques ont été réalisées 24h après la synthèse et donnent une température de blocage  $T_B$  de 150K, ainsi qu'un champ coercitif de 240 Oe et une aimantation rémanente de 2.84 emu/g. Les mêmes mesures ont été réalisées 1 mois après et révèlent que la particule s'est oxydée ce qui signifie que l'or ne recouvrait pas tout le cœur de fer. D'autres nanoparticules Fe@Au synthétisées par la méthode de la micelle inversée ont ensuite été analysées par microscopie électronique, différentes techniques de spectroscopie et mesures magnétiques [95]. Les résultats montrent la présence de fer non oxydé au cœur de la nanoparticule mais également la présence de fer oxydé à l'intérieur de la coquille d'or. Avec cette méthode, les auteurs obtiennent une distribution en taille bi-modale, une centrée à 5 nm et l'autre centrée à 25 nm, mais la majorité des nanoparticules se trouve dans la moyenne inférieure. Les caractérisations magnétiques montrent une absence de cycle d'hystérésis ce qui se traduit par un comportement superparamagnétique des nanoparticules. Deux études sur la morphologie et la stabilité de nanoparticules Fe@Au sur un substrat de Ti(110), synthétisées par la méthode de la micelle inversée avec un diamètre d'environ 3 nm, ont été réalisées par Naitabdi et al. [98, 99]. Une fois synthétisées, les nanoparticules sont caractérisées par microscopie à effet tunnel. Les études ont montré d'une part que les nanoparticules étaient très stables, leur arrangement hexagonal est maintenu malgré un recuit allant jusqu'à 900°C ce qui veut dire qu'il y a de fortes interactions entre les nanoparticules et le substrat. Et d'autre part que le fer et l'or forment un alliage jusqu'à 700°C, puis une ségrégation des deux métaux a lieu pour un recuit allant jusqu'à 900°C. Il a été montré que la configuration la plus stable pour ces nanoparticules est la configuration en coeur-coquille.

Une autre méthode utilisée par voie chimique est la réduction en phase liquide. Par exemple, Chen et al. [100] utilisent la réduction de sels métalliques afin de synthétiser des nanoparticules Fe@Au. Ils montrent que ces nanoparticules sont plus résistantes à l'oxydation et à la corrosion que le fer seul. Par une méthode similaire, Soloveva

et al. synthétisent des nanoparticules Fe@Au ayant une taille d'environ 7-8 nm avec une marge d'erreur de 15%. Un décalage du pic d'absorption est également observé comparé à l'or pur. Ces nanoparticules se trouvent être cependant peu stables (pas plus de 24h), cette instabilité proviendrait probablement de la nature du précurseur utilisé.

Les synthèses par voie chimique des nanoparticules Fe@Au sont des techniques efficaces avec un bon rendement, cependant, les nanoparticules ne sont pas toujours stables dans le temps et la présence de ligands à leur surface est impératif, ce qui influe l'aimantation rémanente des nanoparticules. De plus, il est souvent difficile de contrôler la morphologie et particulièrement l'orientation des facettes avec ces méthodes de synthèse (Figure 1.6). Les synthèses par voie chimiques peuvent également donner lieu à des amas de nanoparticules, comme il est possible de le voir sur la figure 1.7. Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir accès à des conditions de synthèse plus "extrêmes" (haute température, vide poussé ...) afin de d'éviter l'utilisation de ligands pour la stabilisation des nanoparticules, or ces conditions ne sont pas atteignables par voie chimique. Seuls les synthèses par voie physique y ont accès.

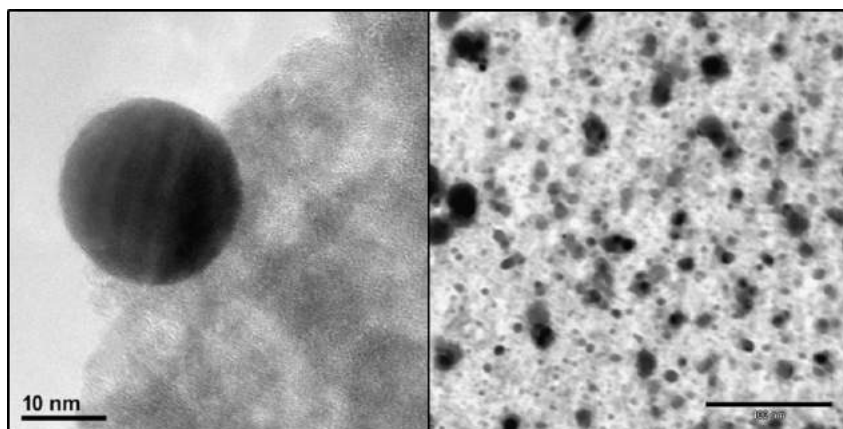


FIGURE 1.6 – Images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules Fe@Au après une synthèse par la méthode de la micelle inversée. Gauche : en mode haute résolution ; Droite : microscopie conventionnelle [95].

Une technique utilisée pour la synthèse de nanoparticule Fe@Au par voie physique est l'ablation laser. Wagener et al. [101] ont synthétisé des nanoparticules Fe@Au avec un diamètre moyen de 18 nm par ablation laser pulsé de cibles d'alliage en présence de différents solvants. Cette méthode particulière permet une synthèse en une étape et



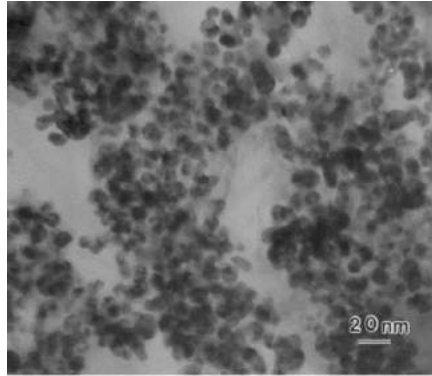


FIGURE 1.7 – Images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules Fe@Au après une synthèse par la méthode de la micelle inversée [97].

sans présence de stabilisant organique ou d'agent réducteur. La composition interne de la nanoparticule peut être contrôlée par les interactions chimiques de la surface de la particule avec son environnement. Plus particulièrement, Fe@Au synthétisé dans l'acétone permet une composition chimique sans oxyde et donne une aimantation à saturation de 10.3 emu/g (contre 218 emu/g pour le fer pur). Tymoczko et al. [102] ont également synthétisé des nanoparticules Fe@Au par la même méthode, dans l'acétone, à partir d'une cible de Fe-Au. Le rendement de cette synthèse est de 87% pour la configuration en coeur-coquille, le reste étant une configuration en solution solide. Un autre exemple de synthèse utilisant la méthode de l'ablation laser est celui de Kamp et al. [103]. Des nanoparticules Fe@Au avec deux compositions différentes ( $\text{Fe}_{50}\text{Au}_{50}$  et  $\text{Fe}_{80}\text{Au}_{20}$ ) ont été élaborées par ablation laser dans un liquide. Leur morphologie a ensuite été étudiée par microscopie électronique en transmission à balayage et tomographie électronique *in situ*. Comme pour l'exemple précédent, ils obtiennent un mélange de structure coeur-coquille et de solution solide. Dans le cas des nanoparticules avec la composition  $\text{Fe}_{80}\text{Au}_{20}$ , ils observent d'abord une structure sphérique métastable des nanoparticules coeur-coquille qui par la suite se transforme dans des conditions d'équilibre en un coeur cubique composé de fer avec des pyramides d'or tronquées sur ses faces (Figure 1.8). Dans ces conditions, les nanoparticules ont un diamètre moyen allant de 25 à 80 nm pendant l'expérience. Pour les nanoparticules avec la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Au}_{50}$ , ils observent un mélange des atomes d'or vers le coeur de fer qui donne lieu à une solution solide. Ces travaux montrent que la méthode

de synthèse par ablation laser crée des nanoparticules qui ne sont pas à l'équilibre, gelées dans un état métastable. De plus, la morphologie d'équilibre des nanoparticules dépendrait de la composition au sein de la nanoparticule. Zhang et al. [104] ont

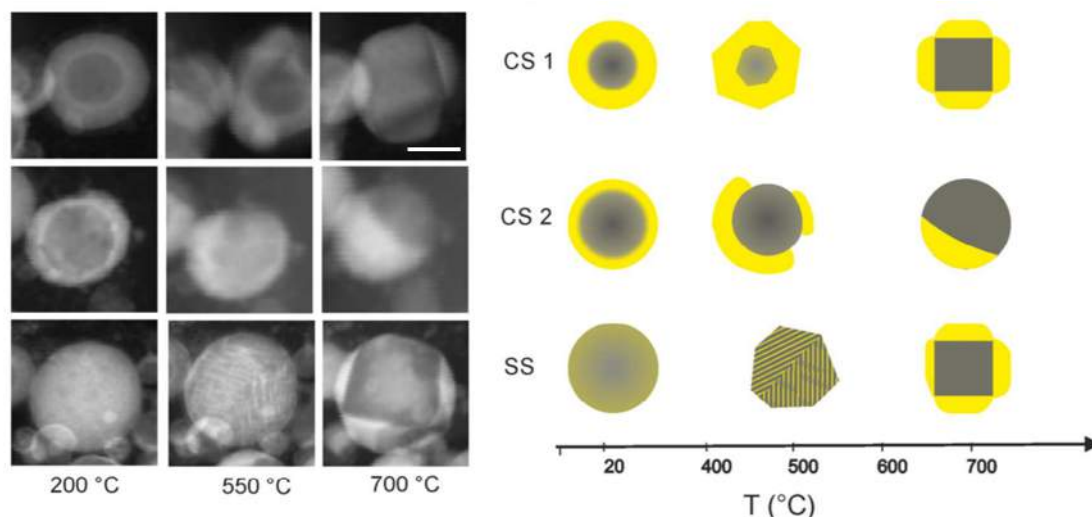


FIGURE 1.8 – Structures des nanoparticules  $\text{Fe}_{80}\text{Au}_{20}$  durant l'analyse *in situ* pour plusieurs températures à gauche, et schéma de la transformations des morphologies en fonction de la température à droite (gris pour le fer et jaune pour l'or) [103]. La barre d'étalonnage fait 25 nm.

également synthétisé des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  en utilisant la méthode de l'ablation laser. Ils ont dans un premier temps synthétisé les coeurs de fer avec un diamètre de 18 nm par voie chimique, puis ajouté la coquille d'or de 3 nm d'épaisseur par ablation laser à partir d'une poudre d'or. Cette synthèse en deux étapes leur permet d'avoir un meilleur rendement et de mieux contrôler le taille du coeur de fer, par rapport à lorsqu'ils synthétisent les nanoparticules entièrement par ablation laser. Ils obtiennent des nanoparticules superparamagnétiques à température ambiante avec une température de blocage  $T_B$  d'environ 170K. De plus, les nanoparticules présentent une forte résistance à l'oxydation grâce à la coquille d'or. Un autre méthode pour la synthèse par voie physique des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  a été utilisée par Amram et al. [105], les auteurs ont réalisé un démouillage de couches minces  $\text{Fe}/\text{Au}$  déposées sur un substrat de saphir. Les nanoparticules obtenues sont composées d'un coeur de fer et d'une fine couche d'or et ont diamètre moyen de 30 nm. Les nanoparticules sont cristallines et

leur taille peut être contrôlée en jouant sur l'épaisseur de la couche mince initialement déposée. Les auteurs ont également montré qu'il était possible de séparer les nanoparticules du substrat et de lier à leur surface des thiols qui contiennent des molécules biologiques.

Cette technique sera développée plus tard. Dans le cas de cette étude, la couche mince est déposée à l'aide d'un faisceau d'électrons sur un substrat de saphir. Le dépôt est réalisé dans une enceinte sous vide à température ambiante. L'échantillon est ensuite recuit dans un four à 1100°C pendant 1h avec une rampe de 50° par seconde. La méthode utilisée ici est très proche d'une des techniques utilisées dans le cadre de cette thèse, où le principe est de réaliser un démouillage d'une couche mince déposée à l'aide d'un Sputtering.

Vernieres et al. ont également utilisé une technique proche de celle utilisée durant cette thèse. Les auteurs ont réalisé la synthèse de nanoparticules de fer ayant une géométrie cubique et décorées par des atomes d'or à l'aide d'un Sputtering mais en utilisant une source de nanoparticules [106]. Dans cette technique, les nanoparticules sont formées durant leur parcours jusqu'au substrat, c'est-à-dire qu'une fois sur le substrat, ces dernières sont déjà formées. Leur formation n'est pas réalisée à l'équilibre thermodynamique, ce sont des effets cinétiques qui rentrent en jeu causés par les collisions entre les atomes pulvérisés lors de leur trajet vers le substrat. Grâce à cette technique, les auteurs ont synthétisé des nanoparticules avec un diamètre d'environ 12 nm et une géométrie particulière composée d'un coeur de fer cubique décoré d'or sur ses angles et arrêtes. Ces travaux ont été accompagnés d'une étude théorique pour comprendre le mécanisme de croissance de cette synthèse. Cette étude sera discutée dans la partie suivante. Guo et al. ont également synthétisé des nanoparticules Fe@Au grâce à un Sputtering [107], les nanoparticules ont été synthétisées sur un substrat de SiC et ont un diamètre moyen d'environ 5 nm. Ces dernières ne présentent pas de morphologie particulière (plutôt sphérique). Elles ont été synthétisées dans le but d'étudier leur activité comme catalyseur dans la réaction de combustion du méthane, or aucune amélioration comparée à l'activité catalytique des métaux purs n'a été observée. Les auteurs le justifient par la grande stabilité de la structure coeur-coquille Fe@Au. En effet, lorsque l'on observe une amélioration de l'activité catalytique d'une nanoparticule coeur-coquille, dans ce type de réaction, c'est généralement dû aux effets d'interface entre les deux métaux. Les liaisons entre la coquille et les atomes

d'oxygène qui serviront à la réaction de combustion du méthane s'affaiblissent à cause de l'augmentation de la densité du nuage électronique autour des atomes de la coquille provenant du transfert électronique entre les atomes du métal du coeur à l'interface et les atomes du métal de la coquille.

Avant le début de ma thèse, des travaux expérimentaux sur les nanoparticules Fe@Au ont été réalisés au sein du groupe SiNanO (CEMES-CNRS) [108]. Les nanoparticules ont été synthétisées à l'aide d'un Sputtering sous ultra vide, grâce à un dépôt séquentiel et en utilisant une cible d'or ainsi qu'une cible de fer. Les nanoparticules synthétisées présentent une morphologie originale avec un coeur de fer cubique recouvert de pyramides d'or tronquées sur chaque face (Figure 1.9). Le coeur de fer

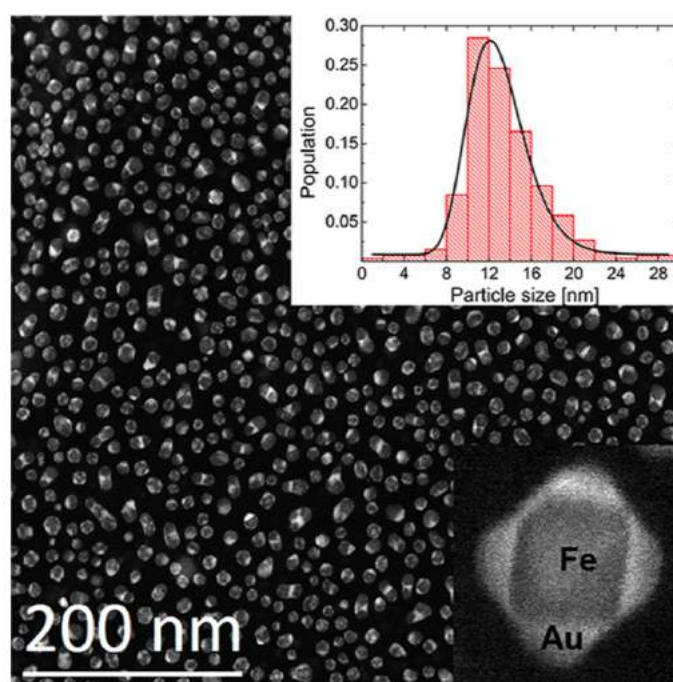


FIGURE 1.9 – Nanoparticules Fe@Au observées en STEM-HAADF. La distribution en taille des nanoparticules est présentée en insert [108].

cristallise en bcc et la coquille d'or en fcc, les nanoparticules ont un diamètre moyen de 12.8 nm avec une erreur de 2.8 nm. Lors de la synthèse, les nanoparticules sont déposées sur un substrat de NaCl préalablement recouvert d'une couche d'alumine, puis elles sont recouvertes par une nouvelle couche d'alumine afin de les protéger de

toute contamination. Le dépôt est réalisé à 800°C. Cette température de dépôt assure la formation des nanoparticules et favorise la diffusion des atomes d'or ou des petits clusters vers les nanoparticules de fer. On observe une croissance épitaxiale de Au(100) sur Fe(100), et l'or expose des facette (111) sur le côté des pyramides. La stabilité de ces nanoparticules vient de la faible énergie élastique (misfit de 0.6% pour l'épitaxie Fe(100)/au(100)) comparée à la contribution de l'énergie de surface. En effet, d'après les valeurs expérimentales [91], les énergies de surface sont de 1.500 J/m<sup>2</sup> pour Au(111) et de 2.417 J/m<sup>2</sup> pour Fe (100). Cependant, d'après des calculs DFT [109], l'énergie d'interface Au(100)/Fe(100) est d'environ 356 mJ/m<sup>2</sup>, ce qui favorise la croissance de Au(100) sur Fe(100). Des simulations numériques sur l'évolution de l'énergie élastique au sein de la nanoparticule en fonction de sa morphologie et composition ont également été réalisées et seront décrites dans la partie suivante.

#### 1.4.4 Études théoriques sur le système FeAu

De nombreuses études théoriques concernant les nanoparticules coeur-coquille Fe@Au ont été menées afin d'étudier leur propriétés ou bien leur stabilité thermodynamique en fonction d'un certains nombre de paramètres.

Le magnétisme de ces nanoparticules est une des propriétés les plus étudiées jusqu'à aujourd'hui, aussi expérimentalement que théoriquement. Sun et al. [110] ont mené une étude théorique sur les propriétés magnétiques et structurales de ces nanoparticules. En utilisant la DFT (définie partie 3), l'influence de la coquille d'or sur les propriétés magnétiques a été étudiée pour différentes tailles d'agrégats. La réaction face à l'oxygène d'un coeur de fer seul en comparaison avec la nanoparticule Fe@Au a également été étudiée. Les agrégats étudiées sont les suivantes : Fe<sub>13</sub>@Au<sub>42</sub> et Fe<sub>13</sub>@Au<sub>134</sub>, avec des tailles respectives de 1.036 et 1.626 nm. Ils montrent que la coquille d'or préserve le coeur de fer de l'oxydation et conserve également les propriétés magnétiques de ce dernier. En effet, le moment magnétique calculé du fer est même plus grand que la valeur du matériau massif (3.0  $\mu_B$  au lieu de 2.2  $\mu_B$ ) et ne varie pas avec la quantité d'or. De plus, le couplage entre les atomes de fer reste ferromagnétique, peu importe la quantité d'or. Ces résultats sont encourageants pour les applications biomédicales.

En parallèle, une autre étude basée sur des calculs DFT [111] a été réalisée sur des

clusters bimétalliques Fe-Au afin de déterminer leur configuration la plus stable ainsi que leur propriétés électroniques et magnétiques. Trois nanoparticules de 113 atomes au total ont été choisies avec les rapports suivants :  $\text{Fe}_{23}\text{Au}_{90}$  ;  $\text{Fe}_{56}\text{Au}_{57}$  ;  $\text{Fe}_{90}\text{Au}_{23}$ . Les résultats montrent que la configuration en coeur-coquille est privilégiée pour les trois nanoparticules, et que le fer possède un moment magnétique presque constant de  $2.8 \mu_B$ , ce qui est très proche de la valeur trouvée par Sun et al. [110]. Ils expliquent l'amélioration des propriétés magnétiques du fer par un transfert des charges des atomes de fer vers les atomes d'or, plus il y a une diminution des charges et plus grand sera le moment magnétique.

La stabilité thermodynamique des nanoparticules Fe@Au a été étudiée grâce à de la dynamique moléculaire en prenant en compte des compositions chimiques et des structures de coeur différentes par Akbarzadeh et al. [112]. Deux configurations chimiques ont été étudiées : alliage et coeur-coquille. Les nanoparticules en configuration coeur-coquille ont été réalisées avec trois structures cristallines de coeur : fcc, bcc et amorphe. Pour cette même configuration, deux compositions différentes ont été comparées :  $\text{Fe}_{0.77}\text{@Au}_{0.23}$  et  $\text{Fe}_{0.23}\text{@Au}_{0.77}$ . La coquille d'or est dans tous les cas fcc. Pour toutes les structures, le nombre total d'atome est 923. Les simulations ont montré qu'une augmentation de la concentration en fer induit une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules Fe-Au. De plus, le mécanisme de fusion pour toutes les particules est similaire et indépendant de leur composition ou structure du coeur. Parmi les configurations, l'alliage présente la plus haute stabilité thermodynamique et point de fusion. En ce qui concerne la structure du cœur, la nanoparticule avec le coeur fcc se trouve être la plus stable thermodynamiquement. Le potentiel utilisé pour ces calculs de dynamique moléculaire est le potentiel de Gupta [113].

En complément de leur étude expérimentale que nous avons discuté plus haut, Vernieres et al. [106] ont également mené une étude théorique afin de comprendre le mécanisme de croissance de leurs nanoparticules synthétisées à l'aide d'un Sputtering et d'une source de nanoclusters. Le mécanisme de croissance est expliqué par des calculs atomistiques en utilisant le potentiel de Gupta pour décrire les interactions Fe-Au. Afin de modéliser au mieux le mécanisme de croissance présent lors d'une telle synthèse, il a été nécessaire de le découper en plusieurs étapes décrivant chacune un mécanisme élémentaire. De la dynamique moléculaire ainsi que de la dynamique moléculaire couplée à du Monte-Carlo ont été utilisées pour décrire les différentes étapes

de formation des nanoparticules. Les étapes étudiées sont tout d'abord la nucléation séparée des nanoparticules d'or et de fer, ensuite la coalescence des nanoparticules de fer et d'or, puis l'évolution des nanocubes Fe-Au due à la déposition des atomes de fer et pour finir, la décoration des arrêtes de fer par l'or due à la ségrégation des deux métaux. La décoration des sommets et des arrêtes des cubes de fer viendrait de la minimisation de l'énergie de surface induite. En effet, les atomes d'or essayent de se diriger sur les facettes (110) du fer pour former des interfaces Au(111)/Fe(110) étant donné que l'énergie de surface de l'or (111) calculée avec ce potentiel est de  $0.479 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ , ce qui est inférieur à l'énergie de surface de l'or (100) qui est de  $0.562 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ , calculée dans les mêmes conditions. Toutefois, la différence des énergies de surfaces calculées est très faible ( $\approx 0.03 \text{ eV}$  par atome), par conséquent la morphologie observée devient insignifiante pour des température plus élevée.

Étant donné que plusieurs études théoriques ont utilisé le potentiel de Gupta dans la littérature, nous l'avons envisagé pendant cette thèse. Nous avons calculé les énergies de surface et d'interface entre le fer et l'or à l'aide de ce potentiel, mais la hiérarchie des énergies d'interface obtenue était différente de la hiérarchie connue expérimentalement et grâce à la DFT. C'est pour ces raisons que ce potentiel n'a pas été utilisé durant cette thèse et qu'il ne sera pas développé dans la partie 3.5. La méthode pour calculer les énergies de surface et d'interface sera décrite dans la partie 5.1.

Nous avons vu dans les généralités du système Fe-Au que la relation d'épitaxie de Au(001) sur Fe(001) était très favorable et présentait un mismatch de 0.6%. C'est pourquoi l'interface Fe(001)/Au(001) a particulièrement été étudiée au sein du groupe SiNanO (CEMES-CNRS) [109, 114, 115]. Dans un premier temps, l'étude des propriétés structurales et électroniques de cette interface a été réalisée à l'aide de la DFT suivant un modèle de nanoparticules coeur-coquille Fe@Au en fonction du nombre de monocouche d'or déposées (entre 1 et 11 monocouches) [109]. Ce modèle repose sur la morphologie obtenue expérimentalement dans le même groupe (SiNanO) [108], c'est-à-dire un coeur de fer cubique entouré d'une coquille d'or formant des pyramides tronquées sur chaque face du cube. Cette étude a montré qu'à l'interface les moments magnétiques des atomes de fer sont améliorés, bien que ce soit légèrement inférieur à l'amélioration observée pour les atomes de surface du fer dans un slab de fer, sans Au. De plus, les atomes d'or à l'interface présentent un moment magnétique non-nul mais

très faible. Les calculs ont également montré que le travail d'adhésion est maximum lorsque le coeur de fer est recouvert par deux monocouches d'or, puis converge rapidement vers  $2.85 \text{ J.m}^{-2}$ , ce qui donne une valeur pour l'énergie d'interface d'environ  $356 \text{ mJ.m}^{-2}$ , en tenant compte du stress à l'interface. Ceci peut être expliqué par le fort chevauchement entre la densité électronique des atomes de fer à l'interface et celle des atomes de surface de l'or. Ce résultat montre également que la liaison d'une bichouche d'or sur une facette de fer (001) est plus forte que pour des plus grandes épaisseurs d'or, mais suggère aussi que les nanocubes de fer recouverts d'une bichouche d'or peuvent avoir une activité électronique importante.

Par la suite, d'autres calculs DFT ont été réalisés dans le but d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et thermodynamiques de l'interface Au(001)/Fe(001) en faisant varier une contrainte dans le plan. Le même modèle de nanoparticule que précédemment a été choisi. Cette étude a été réalisée pour deux épaisseurs d'or différentes : 2 et 8 monocouches [114]. Les résultats ont montré que la distance inter-planaire à l'interface Au(001)/Fe(001) diminue lorsque la contrainte dans le plan diminue, ce qui suggère une tendance pour la facette de l'or (001) à se lier plus fortement à la facette du fer (001) lorsque celle-ci est sous tension. Parallèlement, les moments magnétiques des atomes de fer à la surface et à l'interface sont améliorés par rapport à ceux du bulk du fer dû à la diminution du nombre de premiers voisins et ne dépendent pas de la contrainte dans le plan. Cependant, dans le slab de fer, les moments magnétiques des atomes augmentent avec la contrainte, en accord avec l'augmentation de la distance entre premiers voisins. Pour finir, une nanoparticule coeur-coquille Fe@Au idéalement sphérique a été utilisée afin d'évaluer l'état de stress dans une telle structure. Concernant les effets élastiques de surface, ces derniers sont importants pour les nanoparticules avec un diamètre inférieur à 20 nm et prédominants pour les nanoparticules avec un diamètre inférieur à 2.3 nm. Les effets élastiques à l'interface sont plus faibles que les effets élastiques à la surface mais ne peuvent pas être négligés.

Afin de compléter ces études sur l'interface Fe(001)/Au(001), d'autres calculs DFT ont été réalisés pour étudier l'adsorption de petites molécules sur une surface Au(001) ainsi qu'une surface Au(001) sous contrainte et Au(001) épitaxiée sur une face Fe(001) [115]. Le modèle d'interface est identiques à celles des précédentes études. Les résultats montrent que la présence d'une contrainte fait diminuer l'énergie d'adsorption pour toutes les petites molécules étudiées, mais la présence du fer induit une diminution



de l'énergie de liaison des molécules à la surface de l'or encore plus conséquente, pour des épaisseurs d'or de une et deux mono-couches. La faible réactivité de la surface d'or lorsque ce dernier est épitaxié sur le fer est due à un décalage de la bande d des atomes d'or de surface vers des valeurs plus basses. Généralement, il a été calculé que l'énergie d'adsorption des molécules est corrélée linéairement avec le centre de la bande d et la limite supérieure de la bande d, sauf pour une mono-couche d'or. Cette différence pour une mono-couche d'or peut être expliquée par la faible compacité de la surface d'or (001). Ces résultats montrent donc qu'il est possible d'adapter l'énergie d'adsorption de petites molécules en faisant varier l'épaisseur de la coquille d'or. Pour des coquilles assez fines (1 à 2 mono-couches), l'adsorption de petites molécules peut être évité afin de uniquement garder l'adsorption des thiols (molécules cibles pour l'ancrage). Bien que pour une mono-couche la fonction de protection de la coquille d'or soit discutable, deux mono-couches semble être la meilleure option.

Pour finir, afin de comprendre la stabilité de la géométrie symétrique de la configuration coeur-coquille des nanoparticules Fe@Au synthétisées dans le groupe SiNanO, une étude théorique sur l'évolution de l'énergie élastique au sein de la nanoparticule a été réalisée [108]. L'énergie élastique est comparée pour plusieurs types de morphologies, allant de la particule totalement symétrique (c'est-à-dire chaque face du coeur cubique possède une pyramide tronquée d'or ayant la même hauteur) à une particule de type Janus (la hauteur d'une des six pyramides augmentent alors que la hauteur des cinq autres diminuent) pour plusieurs volumes d'or donnés. Les calculs ont montré que la stabilité de la nanoparticule coeur-coquille symétrique venait des énergies de surface obtenues pour cette morphologie, et ceci pour de nombreuses tailles de nanoparticules. Le faible décalage de paramètre de maille à l'interface Au(100)/Fe(100) joue un rôle important dans le choix de la morphologie d'équilibre et renforce la stabilité des nanoparticules symétriques en donnant une faible contrainte à l'interface Au(100)/Fe(100).

L'étude théorique du système Fe-Au par dynamique moléculaire reste compliquée car aucun potentiel dans la littérature permet de décrire de manière satisfaisante les interactions entre le fer et l'or. Cependant, un potentiel EAM a été développé par F.Calvo et M.Benoit [116] à partir de calculs DFT. Lors du début de ma thèse j'ai utilisé ce potentiel afin d'étudier le système Fe-Au et de réaliser les simulations numériques. ce potentiel sera détaillé dans la partie 3 et dans la partie 5, son efficacité

sera discutée.

### 1.5 Conclusion

Les nanoparticules bimétalliques suscitent un fort intérêt grâce aux propriétés uniques qu'elles offrent. En effet, de nombreuses combinaisons de métaux sont possibles, ce qui permet de créer de nouveaux nano-objets en profitant des propriétés de chaque métal. La combinaison de deux métaux permet soit de combiner leurs propriétés, soit d'améliorer une propriété d'un métal grâce à la présence de l'autre métal, ou soit de préserver une propriété en protégeant un métal avec l'autre. Généralement, on associe un métal magnétique avec un métal ayant des propriétés optiques ou catalytiques. Ces nanoparticules peuvent être synthétisées par différentes méthodes et peuvent adopter trois configurations chimiques : alliage (ordonné ou désordonné), janus ou encore coeur-coquille. Parmi les nanoparticules bimétalliques, nous nous intéressons plus particulièrement dans cette thèse au système FeAu. Ce dernier est un système fort intéressant car il possède des propriétés magnétiques intéressantes grâce au fer et des propriétés optiques grâce à l'or. De plus, en configuration coeur-coquille avec le fer au centre et l'or tout autour, le coeur de fer qui est toxique est ainsi protégé de l'oxydation grâce à la coquille d'or biocompatible. Ces nanoparticules peuvent ainsi être utilisées dans des applications de type biomédical. C'est un système qui a été utilisé dans de nombreuses études (expérimentales et théoriques). D'un point de vue expérimental, la synthèse de ces nanoparticules reste un challenge de part le caractère immiscible des deux métaux ainsi que leur forte ségrégation à l'état massif. De nombreux travaux ont réussi la synthèse de ces nanoparticules par voie chimique, cependant ces dernières n'étaient pas toujours stables et la morphologie pas contrôlée. Par voie physique, beaucoup moins de travaux ont été réalisés, c'est par cette voie que les nanoparticules seront synthétisées durant cette thèse. D'un point de vue théorique, le système FeAu a également été l'objet de plusieurs études. Cependant, la majorité des études ont été réalisées par DFT car jusque-là, aucun potentiel interatomique satisfaisant n'existait dans la littérature et permettait l'étude par dynamique moléculaire.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Les nanoparticules coeur-coquille Fe@Au ont été synthétisées grâce à un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique à magnétron (sputtering en anglais) au sein du CEMES. C'est une synthèse par voie physique, dans un équipement sous vide. Une grande partie de ma thèse a été consacrée à la recherche des conditions optimales pour réaliser des nanoparticules ayant la taille et la morphologie souhaitée. Ce chapitre décrit les différents mécanismes de croissance de films métalliques sur un substrat. La croissance des films métalliques est réalisée à l'équilibre thermodynamique, conditions typique du dépôt en phase vapeur de métaux sur un substrat. Les bases du fonctionnement d'un sputtering ainsi que le détail des techniques de caractérisation utilisées pour étudier les nanoparticules seront également présentés.

### 2.1 Mécanismes et modes de croissance

Du fait de leur petite taille, les nanoparticules présentent un rapport surface/volume bien plus important qu'un matériau massif ce qui leur procure des propriétés uniques et différentes. Ces propriétés dépendent aussi de la morphologie des nanoparticules ainsi que de leur structure et des facettes exposées à leur surfaces.

Par conséquent, il est primordial de pouvoir contrôler les mécanismes de croissance de ces dernières si on veut pouvoir moduler leur propriétés. Le mécanisme de formation d'une nanoparticule est constitué d'une étape de nucléation et d'une étape de croissance. Lorsque la nanoparticule métallique a été formée dans des conditions qui lui

permettent d'atteindre son équilibre thermodynamique, alors elle adopte une forme d'équilibre appelée morphologie de Wulff. Cette morphologie est celle qui minimise l'énergie totale du système. Le mécanisme de croissance, les différentes étapes qui le composent ainsi que la morphologie de Wulff sont détaillés dans la partie qui suit.

### 2.1.1 La nucléation

La nucléation est l'étape lors de laquelle les premiers germes (appelés nuclei) se forment et sur lesquels la croissance du nanocristal se fera. C'est une étape très importante car elle influe directement sur la taille, la structure cristalline, la pureté et la morphologie des nanoparticules formées. En approximant la forme des germes à une sphère, le processus de formation de ce dernier peut être décrit thermodynamiquement par l'expression de l'énergie libre suivante [117] :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_\nu \quad (2.1)$$

avec  $\gamma$  l'énergie de surface,  $r$  le rayon du germe et  $\Delta G_\nu$  son énergie libre.

Il existe un rayon appelé rayon critique pour lequel l'énergie libre est maximale, une fois ce rayon critique atteint, le germe est stabilisé pour n'importe quel rayon supérieur au rayon critique. Le rayon critique correspond donc à la taille minimale que le germe doit avoir pour pouvoir être stabilisé (Figure 2.1).

Pour qu'un germe atteigne le rayon critique et devienne un nucleus il faut auparavant qu'une succession de collisions entre atomes ait lieu. Les atomes se rencontrent et statistiquement, si à un moment donné plusieurs atomes sont liés entre eux et le rayon du germe qu'ils forment est supérieur au rayon critique, alors le germe est stable. Si le rayon est inférieur au rayon critique, les atomes se séparent à nouveau.

Les atomes qui diffusent à la surface peuvent donc soit rencontrer un autre atome et former un dimère qui pourra diffuser sur la surface et se lier à un autre agrégat soit se lier directement à un agrégat déjà existant, ce qui entraîne dans les deux cas la formation d'agrégats de plus en plus gros. Ceci est le processus de croissance.

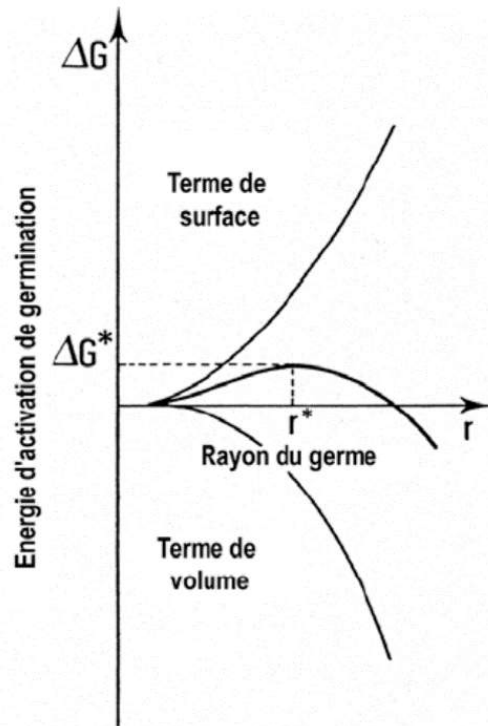


FIGURE 2.1 – Énergie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe ( $r$ ) [118]

### 2.1.2 Les différents mécanismes de croissance

Lorsque l'on dépose des atomes sur un substrat, il existe trois modes de croissance qui dépendent de l'énergie de surface libre du matériau déposé  $\gamma_f$ , de l'énergie de surface libre du substrat  $\gamma_s$  et de l'énergie d'interface metal/substrat  $\gamma_i$ .

Ces modes de croissances sont représentés Figure 2.2.

On distingue trois cas possibles :

1.  $\gamma_s < \gamma_f + \gamma_i$

Dans le mode de croissance Volmer-Weber [119-121], il est énergétiquement favorable de laisser une partie du substrat découverte. Des îlots vont directement croître sur la surface, dès la première monocouche. Le matériau ne mouille pas le substrat.

2.  $\gamma_s > \gamma_f + \gamma_i$

Dans ce cas, le dépôt mouille parfaitement le substrat et la création d'une interface est favorable. La croissance se fait couche par couche. Cette croissance bidimensionnelle définit le mode Frank Van-der Merwe [120, 121].

3.  $\gamma_s \approx 0$

Le mode de Stranski-Krastanov [120, 121] est un mode intermédiaire entre les deux autres modes. La comparaison des énergies de surface et d'interface ne suffit pas à expliquer la morphologie du dépôt. La croissance commence couche par couche et le matériau mouille le substrat, mais après une certaine épaisseur, on observe des îlots sur les couches complètes.

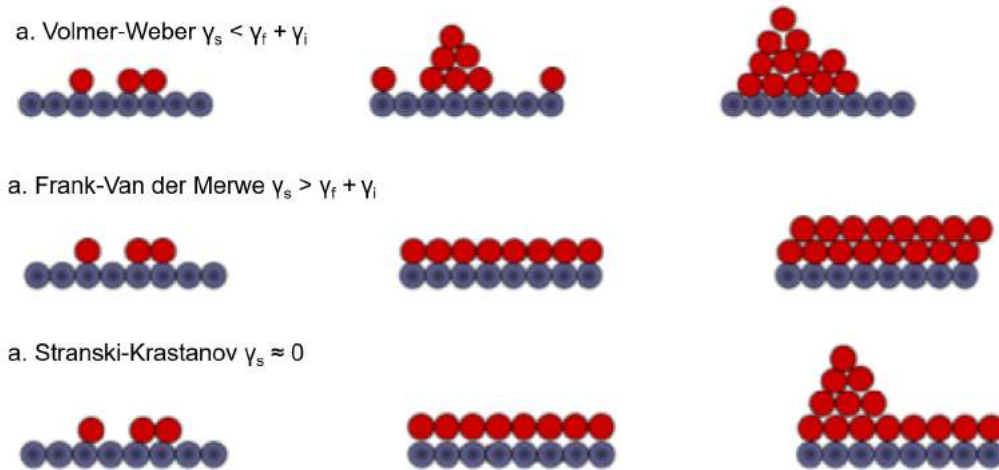


FIGURE 2.2 – Modes de croissance en fonction des énergies de surface et d'interface

La taille des germes augmente donc par différents mécanismes de croissance. Les modes de croissance que nous venons de voir sont appelés "croissance directe". Il existe ensuite la croissance indirecte caractérisée par le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald [122] est un processus causé par l'instabilité des petites particules par rapport aux grandes, durant lequel les atomes à la surface des petites particules se détachent pour migrer sur la surface de manière aléatoire et s'accrocher aux grandes particules. Cette instabilité provient du fait que la pression

de vapeur au-dessus des atomes diffusant, en équilibre avec celle des agrégats, décroît lorsque le rayon de courbure des îlots augmente. [123]

### 2.1.3 Démouillage d'une couche mince métallique

Une des méthodes utilisées durant cette thèse pour synthétiser les nanoparticules Fe@Au est le démouillage de couches minces métalliques. Ce démouillage permettra d'entamer la nucléation et la croissance de la nanoparticule, étapes décrites juste avant.

Un film métallique déposé sur un substrat peut-être métastable lorsque ce dernier ne mouille pas bien le substrat. Dans ce cas, le film évolue de manière spontanée avec le temps ou sous un recuit vers des nanostructures isolées [124]. Ce processus est appelé démouillage. Le démouillage casse la continuité d'un film en particules séparées, comme le ferait un film d'eau sur une surface hydrophobe. Le paramètre qui permet de caractériser le mouillage d'un matériau sur l'autre et donc de traduire sa stabilité sur ce substrat est le travail d'adhésion  $W_{ad}$  :

$$W_{ad} = \gamma_d + \gamma_s - \gamma_i \quad (2.2)$$

Où  $\gamma_d$  et  $\gamma_s$  sont respectivement les énergies de surface du dépôt et du substrat et  $\gamma_i$  l'énergie d'interface.

La relation de Young-Dupré permet de déterminer l'angle de mouillage  $\Theta$ , défini comme l'angle de contact entre la particule et le substrat à l'équilibre (Figure 2.3 gauche) [125] :

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_s - \gamma_d}{\gamma_d} \quad (2.3)$$

On peut donc ainsi exprimer le travail d'adhésion en fonction de l'angle de contact :

$$W_{ad} = \gamma_d(1 + \cos\Theta) \quad (2.4)$$

Le signe du travail d'adhésion permet de savoir le comportement du film sur le substrat (Figure 2.3) [126] :

- si le travail d'adhésion est positif, le film tend à recouvrir toute la surface disponible et la couche continue est conservée, dans ce cas l'angle de contact  $\Theta$  tend vers  $0^\circ$ .

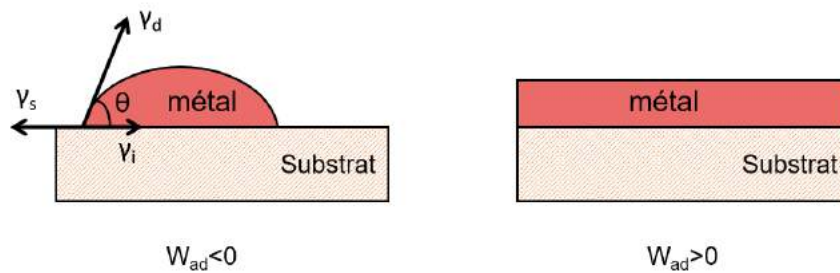


FIGURE 2.3 – Situation de mouillage d'un film métallique sur un substrat. À gauche le film tend vers la formation de particules, c'est un mouillage partiel ; à droite le film recouvre le substrat en entier, c'est un mouillage total.

- si le travail d'adhésion est négatif, le film se sépare en particules avec un angle de contact  $\Theta$  positif.

Le processus de démouillage est gouverné par la diminution de l'énergie d'interface et de surface totale d'un système. De plus, ce processus s'accélère lorsque l'épaisseur de la couche métallique diminue ou lorsqu'on augmente la température.

### 2.1.4 Morphologie d'équilibre

La surface d'une nanoparticule cristalline est formée d'un ensemble de facettes qui correspondent à des plans cristallins de différentes orientations.

La morphologie d'un cristal a été décrite pour la première fois par une approche thermodynamique par Gibbs en 1878 [127]. Il décrit la forme d'équilibre d'un cristal comme celle qui minimise son énergie libre totale en ayant la plus basse énergie de surface possible. L'énergie de surface totale est donnée par l'expression :

$$E_{surface} = \sum_i \gamma_s^i S^i \quad (2.5)$$

avec  $\gamma_s^i$  et  $S^i$ , l'énergie de surface et l'aire attribuée à la facette  $i$ . À partir de la théorie de Gibbs, Wulff en 1901 a établi une relation entre les faces individuelles et leur distance au centre du cristal [128]. Il admet que la distance entre une facette d'un



cristal et le centre du cristal est proportionnelle à son énergie de surface. Dans le cas d'une sphère, cette distance correspond simplement au rayon de la sphère.

De nombreuses démonstrations de ce théorème ont ensuite été faites [129-131]. La démonstration proposée ici est celle de R. F. Strickland-Constable [132].

L'énergie de surface totale d'un cristal (Équation (2.5)) est minimale pour un volume  $V_c$ , de plus l'énergie de surface  $\gamma_s^i$  étant une grandeur intensive, elle ne dépend pas du volume du cristal, ce qui nous donne :

$$\delta \left( \sum_i \gamma_s^i S^i \right)_{V_c} = \sum_i \gamma_s^i \delta(S^i)_{V_c} = 0 \quad (2.6)$$

Pour la suite, nous admettons qu'une petite modification de la forme du cristal se fait à volume constant. Si le cristal nucléé dans un état thermodynamiquement instable, alors les changements qu'il subira pour s'approcher de sa forme d'équilibre se feront dans la condition d'un volume constant. Sous cette condition et en exprimant le volume en fonction de l'aire des surfaces  $S^i$  ainsi que de la distance des surfaces au centre du cristal  $h^i$ , on obtient :

$$\delta(V_c)_{V_c} = \frac{1}{3} \delta \left( \sum_i h^i S^i \right)_{V_c} = 0 \quad (2.7)$$

Et en appliquant la règle du produit :

$$\sum_i h^i \delta(S^i)_{V_c} + \sum_i \delta(h^i)_{V_c} S^i = 0 \quad (2.8)$$

Si le volume reste constant, alors les hauteurs  $h^i$  de chaque facette doivent s'adapter et compenser lorsqu'une d'entre elles est modifiée. Par conséquent, la modification d'une de ces hauteurs doit être de telle sorte que en les multipliant par l'aire de la surface associée  $S^i$ , la somme soit zéro. Ceci implique que le second terme de l'équation (2.8) est égale à zéro, et par conséquent, le premier aussi :

$$\sum_i h^i \delta(S^i)_{V_c} = 0 \quad (2.9)$$

En combinant les équation (2.6) et (2.9) et en insérant une constante de proportionnalité  $K$  afin de généraliser, on obtient l'équation suivante :

$$\sum_i (\gamma_s^i - Kh^i) \delta(S^i)_{V_c} = 0 \quad (2.10)$$

On suppose qu'une petite modification de l'aire d'une facette  $\delta(S^i)_{V_c}$  est autorisée pour pouvoir aller vers une géométrie plus stable, ce qui impose la condition suivante :  $\gamma_s^i = Kh^i$ .

La forme d'équilibre d'un cristal porte le nom de "morphologie de Wulff" et est construite de sorte que (Figure 2.4) :

$$\frac{\gamma_s^i}{h^i} = K \quad (2.11)$$

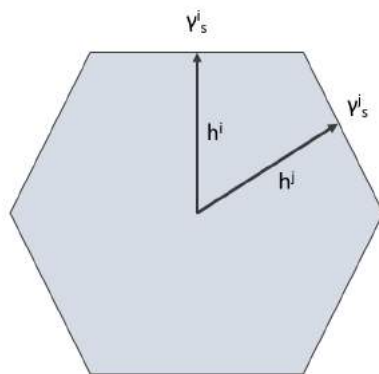


FIGURE 2.4 – Polyèdre de Wulff

### Morphologie de Wulff du fer

Dans le cadre de ma thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à la morphologie de Wulff du fer afin d'étudier l'influence de l'or sur cette dernière.

Expérimentalement, on trouve dans la littérature une valeur de  $2.41 \text{ J/m}^2$  pour l'énergie de surface du fer (110), qui est la plus faible énergétiquement [133]. Il est souvent très difficile d'avoir accès aux énergies des autres facettes.

En comparaison, plusieurs études ont calculé les énergies de surface du fer par DFT (Density Functional Theory) [134, 135]. L'énergie de surface du fer (110) est comprise entre 2.45 et 3.0 J/m<sup>2</sup>, la (100) entre 2.5 et 3.12 J/m<sup>2</sup>, et la (111) entre 2.73 et 3.28 J/m<sup>2</sup>.

Majoritairement, les calculs DFT montrent la hiérarchie suivante :  $\gamma_{Fe}^{110} < \gamma_{Fe}^{100} < \gamma_{Fe}^{111}$ .

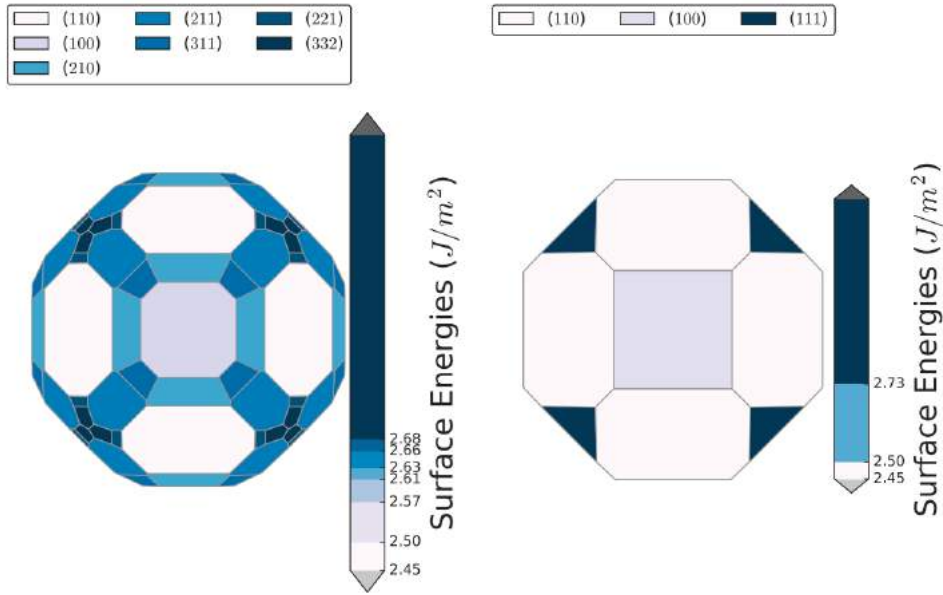


FIGURE 2.5 – Morphologie de Wulff du fer [134]. (a) Morphologie de Wulff en prenant en compte un certain nombre de facettes (b) Morphologie de Wulff en prenant en compte les trois premières facettes du fer

La figure 2.5 [134] montre la morphologie de Wulff pour le fer. À droite la morphologie de Wulff du fer lorsque l'on prend en compte seulement les facettes (100), (110) et (111), et à gauche la morphologie de Wulff du fer lorsque l'on prend en compte un plus grand nombre de facettes.

La morphologie prenant en compte les trois premières facettes du fer a été choisie comme morphologie de base pour les modélisations qui seront présentées dans cette thèse.

## 2.2 La pulvérisation cathodique

Tous les échantillons de cette thèse ont été réalisés par pulvérisation cathodique dans un bâti sous ultravide. Cette méthode est plus généralement utilisée pour réaliser des couches minces, des nanoparticules ou des multicouches comprenant des matériaux métalliques ou oxydés.

Le bâti est composé d'une chambre sous vide dans laquelle on place une cible métallique composée du matériau que l'on souhaite déposer ainsi qu'un substrat. La pulvérisation cathodique consiste à introduire un gaz inerte dans la chambre sous vide, la plus part du temps (et c'est le cas dans cette thèse) le gaz utilisé est l'argon car c'est un gaz inerte et il est composé d'atomes assez lourds pour être capable d'arracher les atomes à la surface de la cible. Une différence de potentiel entre le substrat et la cible est également appliquée afin de créer un plasma. Les ions  $\text{Ar}^+$  vont être accélérés grâce au champ électrique entre la cible et le substrat et vont venir bombarder la cible métallique, ce qui va provoquer l'arrachement des atomes de surface. Ces derniers sont donc pulvérisés et vont se déposer sur le substrat. Cet arrachement provient d'un transfert de quantité de mouvement entre un ion incident possédant une forte énergie cinétique et un atome de la cible, ce qui provoque son éjection (Figure 2.6).

On distingue deux types de procédés permettant de déposer tous types de matériaux, isolants ou conducteurs :

### 1. Système DC (Direct Current)

Dans ce cas, la différence de potentiel est appliquée de sorte que la cible joue le rôle de cathode et le substrat d'anode. Un faible courant d'électrons (électrons primaires) produit par le champ électrique appliqué permet l'ionisation de quelques atomes d'argon ce qui a pour effet la libération de nouveaux électrons et par réaction en chaîne, le gaz s'ionise intégralement. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont attirés par la cathode et si leur énergie cinétique est plus importante que l'énergie de liaison dans le matériau cible, alors il y a éjection de un ou plusieurs atomes accompagnés quelques fois d'électrons secondaires. Les électrons secondaires permettent d'entretenir le plasma en permettant la formation de nouveaux ions  $\text{Ar}^+$ . Les ions  $\text{Ar}^+$  qui ont percuté la cible sont généralement ensuite neutralisés et retournent dans la chambre sous forme d'atomes.

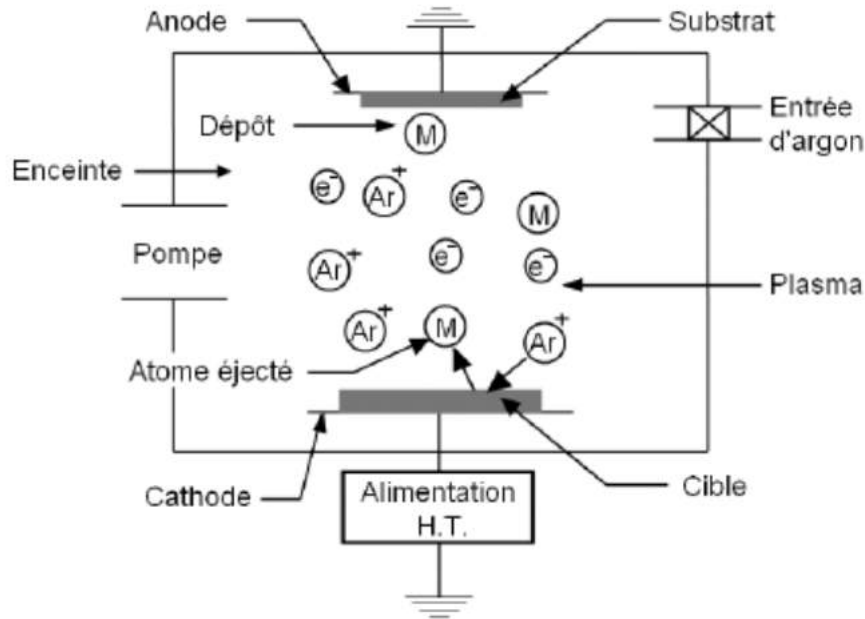


FIGURE 2.6 – Principe de la pulvérisation cathodique

Ce mode de pulvérisation convient aux matériaux conducteurs tels que les métaux ou alliages mais ne convient pas aux diélectriques.

## 2. Système RF (Radio Fréquence)

Si la cible est isolante le processus de neutralisation des ions aboutit à une charge positive à la surface de la cible ce qui peut avoir un effet répulsif sur les ions  $\text{Ar}^+$  lorsqu'ils viennent pulvériser la cible et donc arrêter la pulvérisation et l'entretien du plasma. La polarité de la cible doit être alternativement inversée pour pouvoir éliminer les charges positives à la surface de la cible. Pour résoudre ce problème, on applique une tension alternative aux bornes de la cible. Le substrat sur lequel on va effectuer notre dépôt est placé à égale distance des deux cibles. La cible va donc attirer alternativement les ions  $\text{Ar}^+$  et les électrons. La fréquence de changement de polarité est supérieure ou égale à 1 Mhz.

### Le bâti PLASSYS

Tous les échantillons réalisés durant ma thèse ont été élaborés avec le bâti PLASSYS, se trouvant au sein du CEMES. Ce bâti possède huit cibles différentes (6 DC et 2

RF), et les paramètres tels que la température du porte échantillon, la pression dans la chambre, la position du substrat, les entrées de gaz ainsi que les courant DC et tension RF sont réglables et contrôlables grâce à un ordinateur.

La figure 2.7 donne un aperçu de l'intérieur du bâti PLASSYS. Chaque cible est munie d'un cache dont l'ouverture et la fermeture sont contrôlées, ce qui permet une précision sur le temps de dépôt et empêche la contamination lorsque l'on pulvérise un matériau d'une cible voisine.

Une pompe cryogénique couplée à une pompe à palettes assure un vide d'environ  $1.10^{-8}$  mBar à l'intérieur de la chambre. Un sas maintenu à une pression de  $1.10^{-7}$  mBar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe sèche, permet de rentrer et de sortir le substrat sans faire d'entrée d'air dans la chambre. Le transfert du substrat du sas vers la chambre et de la chambre vers le sas se fait grâce à une canne de transfert qui permet de manipuler le substrat à l'intérieur du bâti. Une fois dans la chambre, on positionne le substrat sur un porte échantillon qui, contrôlé à l'aide de l'ordinateur, amène le substrat au niveau des cibles désirées.

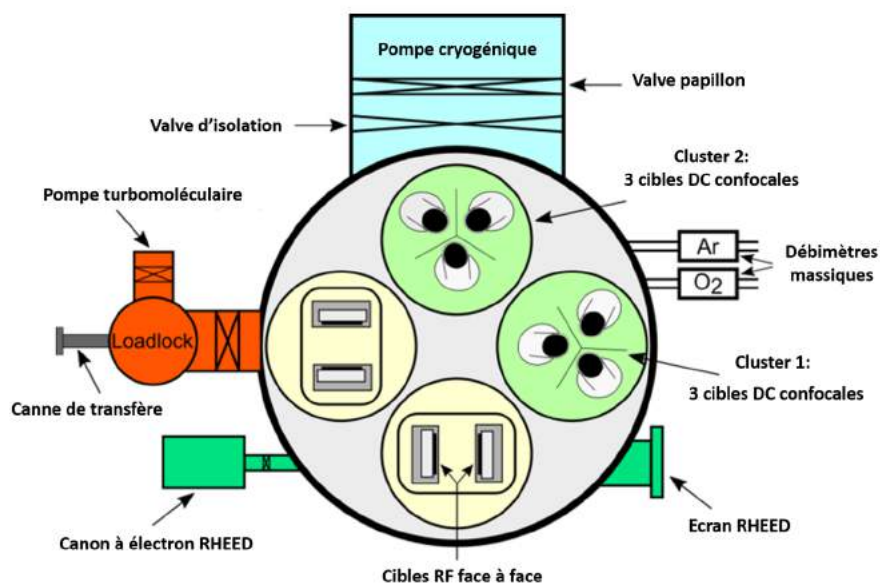


FIGURE 2.7 – Schéma du bâti PLASSYS.

Le bâti possède également une chaufferette placée à l'arrière du porte substrat qui permet de chauffer à des températures allant de l'ambiante à  $750^{\circ}\text{C}$ . Un schéma de la

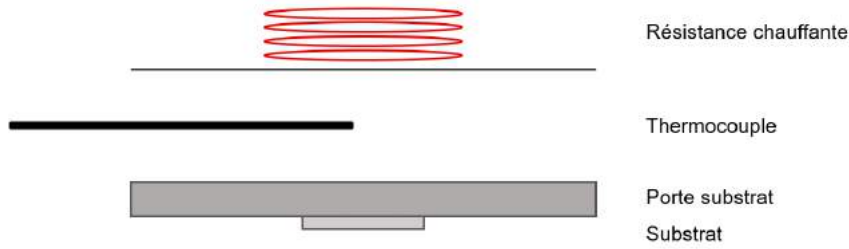


FIGURE 2.8 – Schéma de la chaufferette dans le bâti PLASSYS.

chaufferette est représenté figure 2.8. La température est donnée par le thermocouple qui est placé entre le porte substrat et la chaufferette. Cette dernière dépend évidemment de la position qu'a le thermocouple par rapport à la chaufferette.

Il est également possible de faire de la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) avec ce bâti. C'est une technique intéressante pour connaître la structure cristallographique de l'échantillon à l'intérieur du bâti. Cependant l'utilisation du RHEED ne peut se faire durant le dépôt à cause de la pression à l'intérieur de l'enceinte à ce moment-là, on peut donc l'utiliser seulement avant ou après le dépôt du couche.

## 2.3 Techniques d'analyses structurales

Une fois les nanoparticules synthétisées, leur structure, leur morphologie ainsi que leur composition chimique sont étudiées à l'aide d'un microscope électronique.

Dans un premier temps, nous utilisons un microscope électronique en transmission en mode conventionnel pour avoir un aperçu de l'échantillon dans son ensemble et pouvoir faire des études statistiques sur la dispersion des nanoparticules et leur distribution en taille. Ensuite les échantillons sont étudiés en microscopie électronique en mode haute résolution pour étudier la structure cristalline des nanoparticules. Afin d'effectuer une analyse de la composition chimique des structures synthétisées, nous avons également réalisé de l'imagerie en champ sombre aux grands angles et de la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie.

### 2.3.1 Microscope électronique en transmission

Le microscope électronique, mise au point par Knoll et Ruska en 1931 [136, 137], permet d'observer des objets de l'ordre du nanomètre, ce qui est environ  $10^3$  plus petit que pour un microscope optique. Sa particularité est qu'il utilise non pas la lumière mais des électrons comme source de rayonnement car leur longueur d'onde est bien plus faible (de l'ordre de quelques picomètres pour des vitesses de l'ordre de la moitié de la vitesse de la lumière). La résolution étant définie par  $R = 0.61 \frac{\lambda}{a}$  avec  $\lambda = \frac{h}{mv}$  la longueur d'onde et  $a$  un coefficient lié à l'aberration sphérique, plus  $\lambda$  sera petit et plus nous serons capables d'observer des objets de petites dimensions.

Il est aussi primordial d'augmenter la vitesse des électrons et de diminuer l'aberration sphérique pour améliorer la résolution.

Un microscope électronique se compose de (figure 2.9) :

- La source constituée d'un canon à électron.
- Les lentilles électromagnétiques dont l'intensité du champ varie avec le courant.
- Un écran fluorescent sur lequel l'image est obtenue.

Tous ces éléments constituent la colonne du microscope.

Il est indispensable que la colonne soit sous vide car les électrons interagissent beaucoup avec la matière et par conséquent, sous atmosphère, l'intensité du faisceau diminuerait fortement.

Sous vide, la seule matière que rencontre le faisceau d'électron est l'échantillon. Celui-ci doit être le plus fin possible car sous une tension d'accélération supérieure à 100 kV, les électrons ne peuvent parcourir que quelques dizaines de nanomètres. En traversant l'échantillon, le faisceau électronique interagit avec les atomes constituant ce dernier, ce qui donne naissance à différents types de rayonnement (électrons secondaires, rétro-diffusés, Auger ou encore rayons X). Après avoir traversé l'échantillon, un faisceau est transmis en ligne droite par l'échantillon et s'accompagne d'un faisceau diffracté ainsi que d'électrons ayant subi une diffusion élastique et déviés avec de grands angles. En microscopie électronique en transmission, c'est le faisceau d'électrons transmis que nous utilisons pour observer l'objet. Les électrons transmis qui ont interagi avec l'échantillon donnent naissance à une image électronique qui sera ensuite projetée par



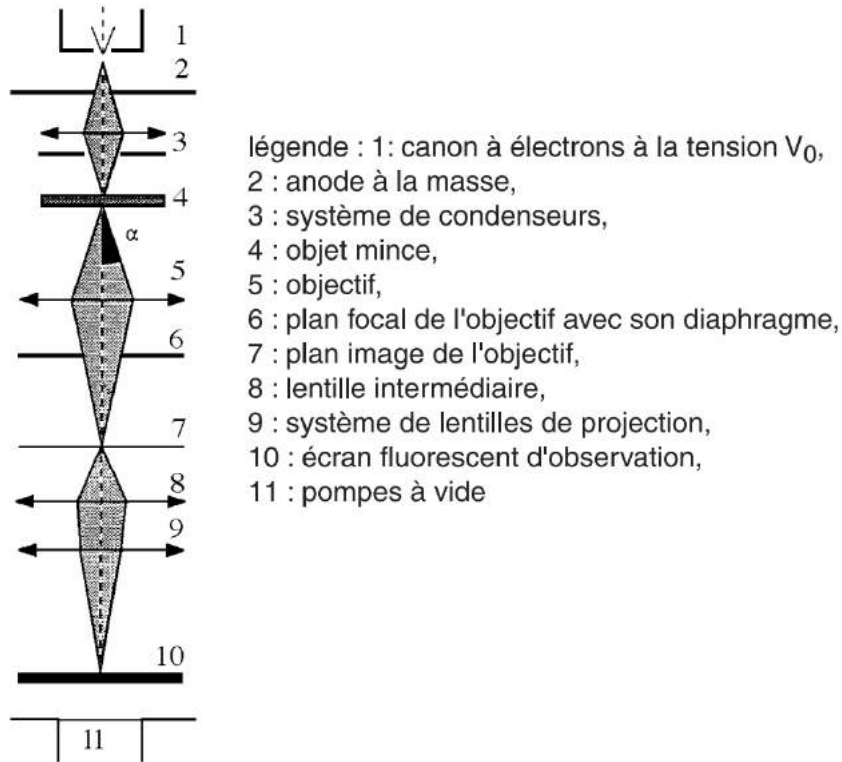


FIGURE 2.9 – Schéma d'un microscope électronique et des éléments qui le composent [138]

un système de lentilles magnétiques sur l'écran fluorescent afin d'être transformée en une image optique observable.

### 2.3.2 Microscopie électronique en transmission conventionnelle

La microscopie électronique en transmission conventionnelle est la première caractérisation de mes échantillons. Elle permet d'observer l'image directe de l'échantillon en plaçant un diaphragme objectif dans le plan focal de manière à recueillir uniquement les électrons transmis. Ce sont donc uniquement les électrons non diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau apparaissent donc plus sombres car moins d'électrons seront transmis et au contraire, les zones qui diffractent moins apparaissent plus claires. C'est pourquoi le nom de ce mode est "champ clair". Le contraste  $C$  est défini comme la différence d'intensité  $\Delta I$

entre deux régions adjacentes [139] :

$$C = \frac{(I_2 - I_1)}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} \quad (2.12)$$

En microscopie électronique, le contraste est identifié comme différents niveaux de gris et peut provenir de plusieurs facteurs. Plus le faisceau d'électrons incident va interagir avec la matière et moins d'électrons seront transmis. Le contraste va donc dépendre d'une part de la masse volumique et de l'épaisseur de l'échantillon (masse-épaisseur locale), et d'autre part du numéro atomique  $Z$  de l'élément présent car la probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique des constituants de l'échantillon. On distingue alors deux types de contraste, le contraste "masse-épaisseur" et le contraste " $Z$ ".

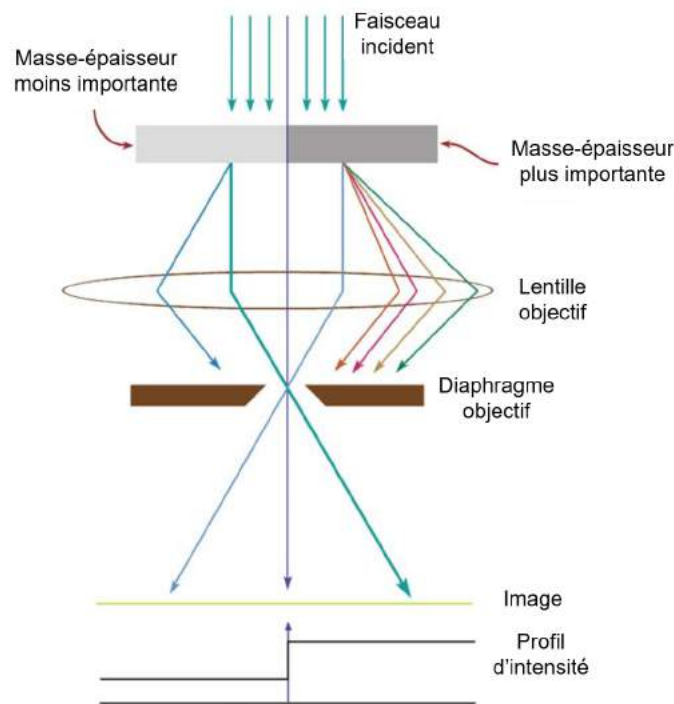


FIGURE 2.10 – Mécanisme du contraste "masse-épaisseur" pour une image observée par microscopie électronique en transmission conventionnel [139]

L'écran est placé dans le plan image et un diaphragme objectif est placé dans le plan focal afin de sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par

l'échantillon et non les faisceaux diffractés ou réfléchis. Le mécanisme de contraste "masse-épaisseur" repose sur le fait que lorsque le faisceau d'électron rencontre une région avec une plus grande masse-épaisseur, les électrons interagissent avec plus de matière et donc plus d'électrons seront diffusés hors de l'axe. Par conséquent, moins d'électrons provenant de la zone plus épaisse ou plus lourde vont arriver sur le plan image, ce qui fait apparaître cette zone plus sombre sur l'écran (Figure 2.10).

En ce qui concerne le contraste "Z", le principe est le même, lorsque le faisceau d'électron rencontre un élément chimique avec un numéro atomique plus grand, la quantité de matière est plus importante et donc il y aura plus d'interactions avec les électrons. Il existe également un troisième type de contraste appelé contraste de "diffraction", ce dernier est présent lorsque l'échantillon est cristallin, dans ce cas le réseau cristallin interagit avec le faisceau d'électron en le diffractant ce qui fait diminuer le nombre d'électrons qui passent par le diaphragme objectif.

Cette technique est particulièrement adaptée aux études de matériaux à l'échelle nanométrique afin d'avoir une première vision générale des échantillons. En effet, il est possible de connaître l'état de dispersion des particules et à l'aide des clichés de microscopie, nous pouvons réaliser une dispersion en taille et réaliser une étude statistique.

### 2.3.3 Microscopie électronique à haute résolution

La microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) permet une résolution au niveau atomique. Les électrons interagissent avec l'échantillon ce qui peut les dévier de leur trajectoire avec ou sans perte d'énergie. En sortie d'un objet cristallin, on obtient donc un faisceau transmis et des faisceaux diffractés élastiquement. Ce sont les interférences entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés qui sont à l'origine de la formation de l'image, et non pas par absorption comme en microscopie conventionnelle (Figure 2.11). On obtient donc sur l'écran une figure d'interférence entre tous ces faisceaux et l'image possède toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines de la zone étudiée. Elle est constituée d'une alternance de points blancs (interférence constructives) et de points noirs (interférence destructives) alignés, avec des distances entre ces alignements égales aux distances réticulaires dans le cristal réel. Il est donc possible d'interpréter cette image comme la projection de colonnes

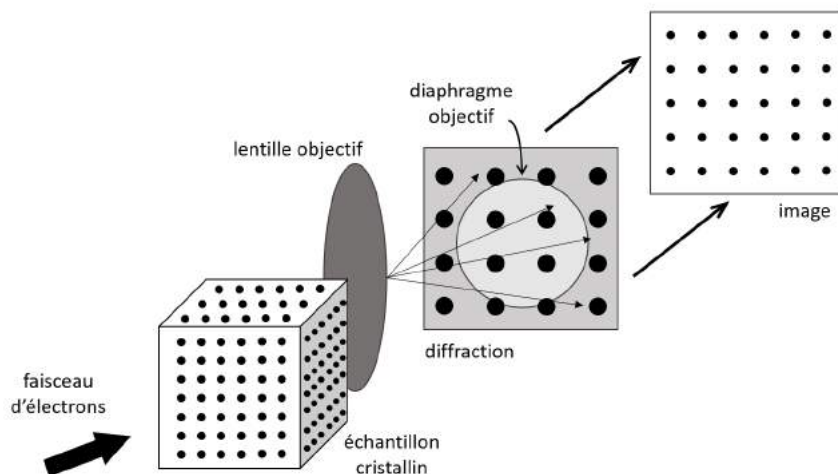


FIGURE 2.11 – Principe de la formation d'images d'un échantillon cristallin en microscopie électronique à transmission en mode haute résolution

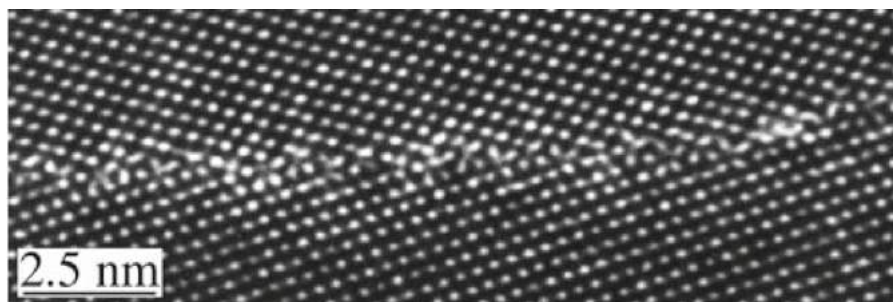


FIGURE 2.12 – Exemple d'une image HREM : joints de grains dans du germanium [139]

atomiques parallèlement au faisceau incident (Figure 2.12).

Il est important que l'échantillon soit orienté de telle sorte que le faisceau incident soit parallèle à un axe cristallin de haute symétrie pour que ce dernier puisse être diffracté par plusieurs plans cristallins (tous les plans perpendiculaires au faisceau).

Dans notre cas, cette méthode est intéressante pour d'une part confirmer que nos nanoparticules sont bien cristallines, et d'autre part pour étudier l'orientation du fer et de l'or ainsi que la relation d'épitaxie qui existe entre les deux.

En microscopie électronique traditionnelle, il est important d'avoir un échantillon le plus fin possible (environ 100 nm). Ceci est encore plus vrai pour la microscopie électronique à haute résolution. Plus le faisceau incident va traverser de la matière, plus il va perdre de l'énergie. Et si, en sortie de l'échantillon, le faisceau transmis est quasi-inexistant, l'interférence entre ce dernier et les faisceaux diffractés sera très faible et il sera donc très difficile d'obtenir des images de qualité avec une bonne résolution.

### 2.3.4 Imagerie en champ sombre aux grands angles

Dans ce mode, appelé plus couramment STEM-HAADF, le but est d'obtenir un fort contraste chimique des éléments qui composent l'échantillon. Le principe repose sur le fait que l'échantillon ne fait pas qu'absorber les électrons mais en dévie une partie : le faisceau d'électron est projeté sur l'échantillon et l'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires. Le faisceau effectue un balayage de l'échantillon afin d'obtenir une cartographie de la zone désirée. Un détecteur est placé dans le plan focal de la lentille objectif, décalé d'un certain angle par rapport à l'axe du faisceau et recueille ainsi les électrons diffusés aux grands angles (Figure 2.13). Ces électrons sont issus de l'interaction avec le noyau de l'atome sondé et l'intensité du signal recueilli s'exprime comme suit :

$$I_{HAADF} \propto \rho.t.Z^{3/2} \quad (2.13)$$

Avec  $\rho$  la densité du matériau,  $t$  l'épaisseur de l'échantillon et  $Z$  le numéro atomique de l'élément.

L'imagerie STEM-HAADF permet donc une imagerie chimique car l'intensité est proportionnelle au numéro atomique. C'est une méthode intéressante pour augmenter le contraste entre différents éléments et par conséquent déterminer la composition chimique d'un échantillon, s'il est composé de plusieurs éléments ayant une grande différence de numéro atomique. La figure 2.14 illustre la différence entre une image acquise en microscopie électronique en transmission conventionnelle et la même image en STEM-HAADF.

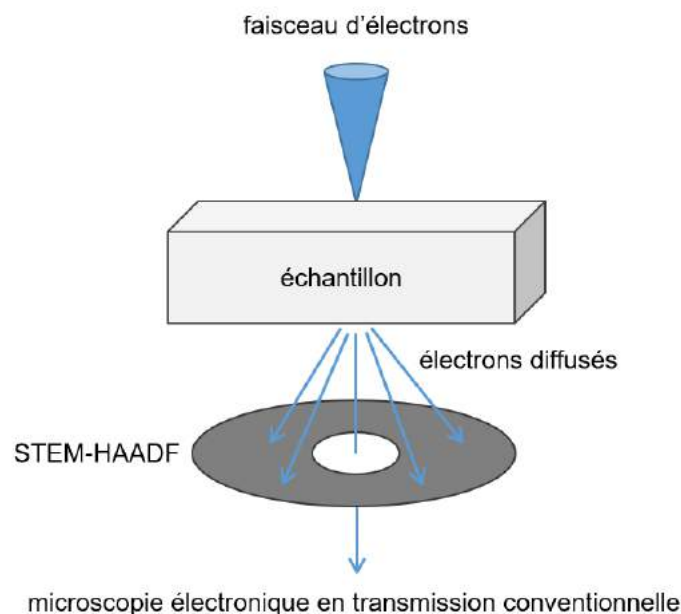


FIGURE 2.13 – STEM-HAADF et microscopie conventionnelle : collecte des électrons diffusés élastiquement dans le cas du STEM-HAADF ; collecte du faisceau transmis dans le cas de la microscopie électronique conventionnelle

### 2.3.5 Spectroscopie aux rayons X dispersive d'énergie

La spectroscopie aux rayons X dispersive d'énergie (EDX) est une méthode analytique qui peut être couplée à plusieurs techniques de caractérisation telle que la microscopie électronique en transmission. L'EDX permet la détermination de la composition chimique élémentaire d'un échantillon. L'impact des électrons sur les métaux qui composent l'échantillon est à l'origine de l'émission de rayons X, caractéristiques de la nature de l'élément. Cette analyse peut avoir une précision de la taille du nanomètre en diamètre et donc permet d'avoir une analyse élémentaire d'une zone souhaitée sur notre échantillon.

Après acquisition, on obtient un spectre constitué d'un certain nombre de raies qui apparaissent en série en fonction de l'énergie. Chaque raie correspond à une transition entre les couches atomiques et dans chaque série, on distingue les raies par une indice ( $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  ...) qui indique le niveau d'origine de la transition. Les éléments présents dans l'échantillon sont alors déterminés en fonction de la position énergétique des pics.

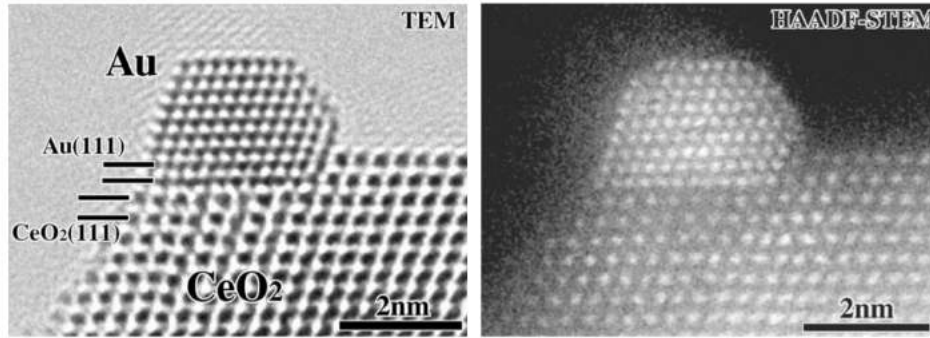


FIGURE 2.14 – Image d’une nanoparticule d’Au sur du  $\text{CeO}_2$ , à gauche observée en microscopie électronique en transmission en mode haute résolution ; et à droite la même image mais en mode STEM-HAADF [140]

L’EDX est une méthode qualitative car elle permet de donner la composition chimique de l’échantillon, mais c’est aussi une méthode quantitative car elle permet de donner l’abondance des espèces chimiques dans l’échantillon. L’abondance est calculée grâce à l’intensité des pics.

Les spectres EDX de nos échantillons ont été réalisés par le Centre de Microcaratérization Raimond Castaing à Toulouse.

### 2.3.6 Préparation des échantillons

Les nanoparticules ont été synthétisés sur deux substrats différents : du NaCl et une grille de microscopie en nickel comportant un film d’oxyde de silicium.

Les nanoparticules synthétisées directement sur grille n’ont pas besoin de préparation supplémentaire pour être étudiées au microscope. La grille peut être insérée dans le microscope après la synthèse, c’est pourquoi le choix de ce substrat est intéressant, il permet d’éviter une étape de préparation qui peut induire des artefacts et nécessite du temps supplémentaire.

Les nanoparticules synthétisées sur du NaCl doivent être transférées sur une grille afin d’être observées. Le substrat de NaCl avec le film de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui enrobe les nanoparticules déposé dessus, est plongée dans un bain d’eau distillée ce qui provoque la dissolution du sel et sépare le film de nanoparticules de la pastille.

Le film de nanoparticules reste intact à la surface de l’eau et est repêché par une grille de microscopie à l’aide d’une pince. Cette technique est très minutieuse et aléatoire

car le film étant très fragile et fin, il peut facilement se casser ou se replier sur lui-même au moment du repêchage. Dans ce cas, nous observons au microscope des zones avec plusieurs couches de nanoparticules, ce qui n'est pas exploitable.

### - *Conclusion*

Ces techniques expérimentales nous ont permise dans un premier temps de synthétiser par pulvérisation cathodique magnétron les nanoparticules Fe@Au étudiées durant cette thèse. Afin de pouvoir contrôler la morphologie finale ainsi que l'orientation des facettes des nanoparticules synthétisées, il est important de comprendre les mécanismes de croissances mis en jeu lors d'une telle synthèse ainsi que la morphologie de Wulff d'un cristal. Ces connaissances seront requises lors de l'étude de la morphologie des nanoparticules synthétisées. Les nombreuses techniques de microscopie utilisées (Microscopie conventionnelle, en mode haute résolution, EDX et STEM-HAADF) ont permise d'analyser la géométrie des nanoparticules, leur densité, leur cristallinité et de confirmer la composition et la configuration chimique.

En parallèle de cette étude expérimentale, une étude théorique a été réalisée. Dans le chapitre qui suit, les méthodes numériques utilisées afin de réaliser cette étude seront présentées.



# Chapitre 3

## Méthodes numériques

L'étude de la croissance et de la morphologie des nanoparticules coeur-coquille Fe@Au a également été réalisée grâce à des simulations numériques. La croissance a été étudiée en fonction du nombre d'atomes d'or qui composent la nanoparticule avec un code de croissance. Par la suite, plusieurs structures issues de la croissance ont été récupérées et des simulations de type Monte-Carlo ont été effectuées sur ces dernières dans le but d'améliorer l'exploration du paysage énergétique et de minimiser l'énergie totale des systèmes.

Les croissances effectuées durant cette thèse utilisent des coeurs de fer sur lesquels des atomes d'or sont ajoutés. Afin de créer les coeurs de fer qui seront les structures de départ de la croissance, nous avons utilisé, à partir d'une construction géométrique, de la dynamique moléculaire ainsi que des relaxations de type gradient conjugué dans le but de relaxer les systèmes. Toutes ces techniques ainsi que tous les potentiels interatomique utilisés lors de la croissance sont décrits dans ce chapitre.

### 3.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique permettant de suivre l'évolution d'un système de particules au fil du temps, elle est basée sur la mécanique Newtonienne. Les particules sont dans un environnement choisi (température, pression,...) et chacune d'entre elles est représentée par sa position et sa vitesse  $(\vec{r}_i; \vec{v}_i)$ , et est en interaction avec les autres particules du système au travers d'un potentiel donné  $\Phi(\vec{r}_i)$ .

Cette méthode consiste à calculer la position et la vitesse de chaque particule à chaque instant  $t$ , en utilisant les résultats de l'instant précédent  $t - \Delta t$ . Pour cela, il faut intégrer numériquement au cours du temps les équations du mouvement.

Le mouvement de  $N$  particules de masse  $M$  est obtenu en résolvant numériquement l'équation :

$$M_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla} \Phi(\vec{r}_i) = \vec{F}_i(\vec{r}_i) \quad (3.1)$$

où  $\vec{F}_i$  est la force résultante s'exerçant sur l'atome  $i$ .

Ce qui revient à résoudre les deux équations suivantes :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad (3.2)$$

$$\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{\vec{F}_i(\vec{r}_i)}{M_i} \quad (3.3)$$

Dans notre cas, le système étudié est un ensemble microcanonique. Dans de telles conditions, une fois la position et la vitesse des particules déterminées, nous pouvons calculer l'énergie totale du système qui est une constante du mouvement :

$$E_{tot} = \Phi + K \quad (3.4)$$

$K$  étant l'énergie cinétique du système et valant :

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_i \vec{v}_i^2 \quad (3.5)$$

Il est alors également possible de calculer des grandeurs telles que la température  $T$  ou encore la pression  $P$ .

D'après la cinétique des gaz [141], la température est reliée à l'énergie cinétique par définition de la température absolue :

$$T = \frac{2K}{3N_l k_b} \quad (3.6)$$

où  $N_l$  est le nombre de degrés de liberté du système. Cette relation est valable si d'une part on néglige le volume des atomes, et d'autre part on prend en considération uniquement les chocs entre atomes, les autres interactions étant négligeables.

La pression du système elle, est obtenue grâce au théorème du viriel et s'exprime comme suit :

$$3PV = \sum_{i=1}^N (M_i \vec{v}_i^2 + \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \quad (3.7)$$

Pour intégrer numériquement les équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser par division en pas de temps  $\Delta t$ . À chaque pas de temps  $\Delta t$ , les forces sur toutes les particules seront calculées et les positions actualisées.

### Algorithme de Verlet

L'algorithme proposé par L. Verlet [142] est historiquement l'un des premiers et reste encore actuellement un des plus utilisés pour intégrer les équations du mouvement. En partant de l'équation d'évolution du système ((3.1)) et en faisant un développement de Taylor, on a :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{M_i} + O((\Delta t)^3) \quad (3.8)$$

Et de manière similaire,

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{M_i} - O((\Delta t)^3) \quad (3.9)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{M_i} \quad (3.10)$$

On utilise donc les positions et les forces à  $t$  et  $t - \Delta t$  pour calculer les positions à  $t + \Delta t$ . De là, nous pouvons en déduire les vitesses à  $t$  :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.11)$$

Le calcul de la vitesse est donc en retard de un pas par rapport à celui de la position. Cependant la connaissance de la vitesse n'est pas utile pour la propagation de la position.

Du fait de la discrétisation des trajectoires, la conservation de l'énergie totale du

système au cours de la simulation, pour des pas de temps grands, n'est pas nécessairement assurée. Ainsi, pour permettre d'accéder à des temps de simulations longs, l'algorithme d'intégration doit imposer cette conservation pour des pas de temps  $\Delta t$  suffisamment grands, c'est le cas de l'algorithme de Velocity Verlet [143]. Cet algorithme est suffisamment stable numériquement pour permettre cela. Enfin, à la fin de chaque pas d'intégration, cet algorithme permet d'accéder à la position et à la vitesse au temps  $t + \Delta t$ . L'algorithme de Velocity Verlet est basé sur les équations suivantes :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + (\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{2M_i} \quad (3.12)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2M_i} [F_i(t) + F_i(t + \Delta t)] \quad (3.13)$$

## 3.2 Méthode du gradient conjugué

Dans de nombreux cas, après une simulation numérique, il est nécessaire de chercher le minimum local d'énergie d'un système en effectuant une relaxation. Cette minimisation permet d'optimiser la géométrie d'un système jusqu'à l'obtention d'un minimum local. Une des techniques les plus couramment utilisée est la méthode du gradient conjugué. La méthode du gradient conjugué est un algorithme efficace afin de minimiser l'énergie d'un système. Cette méthode est généralement attribuée à Hestenes et Stiefel [144], et a été développée en 1952.

Le principe de cet algorithme est que le gradient de l'énergie potentielle constitue le critère de convergence. L'énergie  $E_0$  initiale du système est d'abord calculée, puis après avoir effectué un déplacement individuel des atomes de  $\vec{dr}$ , la nouvelle énergie  $E_1$  est calculée. On obtient le gradient d'énergie suivant :

$$\vec{\nabla} E = \frac{E_1 - E_0}{dr} \cdot \frac{\vec{dr}}{|dr|} \quad (3.14)$$

Deux options se présentent : si  $\vec{\nabla} E < 0$  alors l'énergie a diminué avec le déplacement effectué et on garde la direction ; si  $\vec{\nabla} E > 0$  alors l'énergie a augmenté et le déplacement n'est pas conservé.

Si le déplacement est retenu, il servira ensuite de point de départ à une réitération de

ces étapes. Dans cette méthode on définit un pas de déplacement noté  $\alpha$  qui correspond à un changement de variable. Le but est de faire varier  $\alpha$  pour atteindre plus rapidement le minimum d'énergie. Si l'énergie diminue, on va augmenter  $\alpha$  car on a plus de chance dans cette direction d'aller vers un minimum. Au contraire, on va diminuer  $\alpha$  dans le cas d'une énergie croissante afin d'explorer des changements plus petits. L'algorithme prend en compte à chaque pas, non seulement le gradient calculé mais aussi les gradients précédents, ce qui permet d'accélérer la convergence vers le minimum le plus proche en ajustant de manière plus fine le pas et la direction imposée. Le pas est ajusté à chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt est d'éviter le comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence.

Cet algorithme suit donc la direction imposée par les forces interatomiques dominantes.

### 3.3 Monte Carlo Metropolis

La méthode de Monte Carlo Metropolis a été introduite par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 [145] et permet de calculer les grandeurs thermodynamiques d'un système en se basant sur les propriétés statistiques de ce dernier.

Cette méthode échantillonne aléatoirement des configurations du système et donne accès à une moyenne statistique.

A l'équilibre thermodynamique, la probabilité pour qu'un système  $\mathbf{S}$  se trouve dans une configuration  $i$  d'énergie  $E(i)$  est :

$$p(i) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E(i)] \quad (3.15)$$

où  $Z$  est la fonction de partition telle que :

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E(i)] \quad (3.16)$$

Pour calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique, il faut sommer toutes les valeurs que prend cette grandeur pour la configuration  $i$  multipliée par la probabilité que le système se trouve dans cette configuration. Or le nombre de configurations en-

visageables devient vite considérable. Metropolis a proposé de générer une séquence aléatoire d'états accessibles dans l'espace des configurations du système [145], appelée chaîne de Markov. L'idée est de générer une dynamique stochastique, c'est-à-dire que le système passe d'une configuration  $j$  à une configuration  $i$  aléatoirement, markovienne stationnaire qui converge vers la distribution d'équilibre  $p_{eq}$ . La configuration  $j$  à  $t + dt$  sachant que le système était juste avant dans la configuration  $i$  à l'instant  $t$ , ne dépend pas des configurations à des instants antérieurs. Soit  $p(i, t)$  la probabilité de se trouver dans la configuration  $i$  à l'instant  $t$  et  $W(j \rightarrow i)$  la probabilité qu'une configuration passe d'un état  $j$  à un état  $i$ . L'équation d'évolution du système est donnée par l'expression suivante :

$$p(i, t + dt) = p(i, t) + \sum_j [W(j \rightarrow i)p(j, t) - W(i \rightarrow j)p(i, t)] dt \quad (3.17)$$

Cette équation traduit le fait que, à l'instant  $t + dt$ , la probabilité pour que le système se trouve dans l'état  $i$  est égale à celle de l'instant précédent, à laquelle on ajoute la possibilité que le système qui se trouve dans une autre configuration  $j$  converge également vers la configuration  $i$ , et à laquelle on retranche la possibilité que le système dans la configuration  $i$  converge vers une autre configuration  $j$ .

Pour que le système converge vers un état stationnaire, l'équation obéit à la règle suivante :

$$\sum_j W(j \rightarrow i)p_{eq}(j) = \sum_j W(i \rightarrow j)p_{eq}(i) \quad (3.18)$$

Ce qui implique :

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{p_{eq}(j)}{p_{eq}(i)} = \exp[-\beta (E(j) - E(i))] \quad (3.19)$$

L'équation (3.18) traduit le fait que dans un état stationnaire, la probabilité d'aller d'un état  $i$  vers un état  $j$  est la même que d'aller d'un état  $j$  vers un état  $i$ . On remarque ici que la probabilité de transition d'une configuration  $i$  à une configuration  $j$  ne dépend pas de la fonction de partition  $Z$ , mais uniquement du facteur de Boltzmann.

### L'algorithme de Metropolis

La matrice de transition  $W(i \rightarrow j)$  est obtenue grâce à l'algorithme suivant :

- À partir d'une configuration  $i$ , on tire au hasard une nouvelle configuration  $j$ , avec une probabilité  $\alpha(i \rightarrow j)$ .

Dans notre cas, le système étudié est une nanoparticule coeur-coquille Fe@Au. Les configurations sont les positions des atomes de fer et d'or, une nouvelle configuration est obtenue en réalisant des déplacements au hasard d'un atome choisi lui-même aléatoirement, d'une distance  $r$ . Il est également possible que deux atomes de même nature échangent leur position. L'énergie du système est calculée grâce à un potentiel et la différence d'énergie entre les configurations  $i$  et  $j$  est appelée  $\Delta E$ .

- Cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité  $\pi(i \rightarrow j)$ .

Mathématiquement on obtient la relation suivante :

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\pi(i \rightarrow j) \quad (3.20)$$

avec  $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$  pour se rapprocher de la réalité physique, ce qui nous permet de réécrire l'équation (3.19) :

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = \exp[-\beta(E(j) - E(i))] \quad (3.21)$$

Le choix que Metropolis a fait pour déterminer la probabilité d'acceptation est le suivant [145] :

$$\pi(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp[-\beta\Delta E] & \text{si } E(j) > E(i) \\ 1 & \text{si } E(j) \leq E(i) \end{cases} \quad (3.22)$$

Grâce à cet algorithme, des configurations plus hautes en énergie sont considérées et permettent de mieux explorer le paysage énergétique.

Dans une simulation Monte Carlo il y a généralement deux périodes : la première, qui correspond au temps que met le système pour atteindre l'équilibre, où partant de la configuration initiale on amène le système vers l'équilibre ; la seconde période, où le

système évolue au voisinage de l'équilibre et où il est donc intéressant de calculer les grandeurs que nous voulons.

De ce fait, pour calculer au mieux l'énergie totale moyenne du système, nous avons calculé l'énergie moyenne du système tout au long de la simulation, pour chaque pas. Nous avons effectué la même chose en commençant la moyenne à différents moments de la simulation, et ce jusqu'à ce que l'énergie moyenne ne varie plus en fonction du nombre de pas. De cette façon, nous savons à partir de combien de pas le système se trouve dans la deuxième période et donc à partir de combien de pas nous pouvons considérer que le système est à l'équilibre et calculer l'énergie totale moyenne.

J'ai utilisé la méthode Monte Carlo sur différentes structures de nanoparticules issues de la croissance afin de minimiser leur énergie et d'obtenir la configuration la plus stable. Dans notre cas, nous avons utilisé les paramètres suivants :

- 3 simulations Monte Carlo ont été réalisées en parallèle à 3 températures différentes : les températures sont choisies en fonction du système étudié. Il faut que le système ait assez d'énergie pour s'équilibrer mais il ne faut pas qu'il fonde
- Le coeur de fer n'est pas gelé
- Le nombre de pas est adapté à chaque simulation pour que le système atteigne l'équilibre (environ 50 000 pas)

### 3.4 Code de croissance

La croissance des nanoparticules Fe@Au a été réalisée grâce à un code développé par Florent Calvo (LiPhy, Grenoble).

À partir du potentiel choisi qui sera décrit plus tard et de ses paramètres, le code commence par lire la configuration initiale du système donné (dans notre cas un coeur composé d'atomes de fer) et calcule son énergie.

Cette configuration est dupliquée  $K$  fois afin d'effectuer  $K$  croissances en parallèle, indépendantes les unes des autres, et pouvoir optimiser l'exploration du paysage énergétique. Les configurations obtenues sont appelés "individus" et l'ensemble de ces



individus est appelé "population".

Sur chaque individu, un atome d'or est ensuite ajouté à proximité d'un autre atome de la nanoparticule, définie par un cutoff de 3 Å. L'atome est ajouté à la structure suivant un test d'acceptation de type Monte-Carlo. La position d'un nouvel atome est tirée au hasard, on effectue ensuite une minimisation locale avec la méthode du gradient conjugué, puis on calcule l'énergie associée à la nouvelle structure. Ces étapes seront réalisées  $N$  fois pour chaque individu, on obtient donc à chaque pas  $K \times N$  nouvelles configurations. On calcule ensuite la probabilité de chaque nouvelle configuration à l'aide de l'équation (3.15). Finalement, les  $K$  configurations ayant la plus basse énergie, pondérée par leur probabilité, seront retenues pour le pas suivant. Le système est donc maintenant composé d'un atome supplémentaire.

Ce cycle est réitéré jusqu'à ce que le nombre d'atomes d'or souhaité soit ajouté. La configuration finale retenue des 3 individus est celle ayant l'énergie la plus basse.

Les paramètres sur lesquels nous pouvons jouer sont : le nombre  $K$  d'individus de la population qui évoluera en parallèle, le nombre  $N$  de positions testées à chaque pas, la distance de cutoff, la température d'étude et si on autorise une préférence de placement de l'atome d'or près d'un atome de fer ou près d'un atome d'or.

Après une phase de tests, les paramètres qui ont été choisis pour réaliser les croissances durant ma thèse sont :

- $K=3$  individus en parallèle,
- $N=2000$  tentatives par atomes d'or, par individu,
- Les croissances ont été réalisées à 1000K,
- Une distance de cutoff de 3 Å ,
- Aucune préférence de placement pour l'atome d'or.

## 3.5 Les différents potentiels utilisés

La structure atomique d'un matériau joue un rôle très important sur les propriétés macroscopiques de ce matériau. Cette structure évolue dans le temps sous l'effet de contraintes, des conditions extérieurs ou encore on peut vouloir suivre l'évolution de

cette structure au cours de son élaboration, c'est le cas ici lorsque l'on suit la croissance des atomes d'or autour du coeur de fer. Le but ici va être de comprendre le mouvement de chaque atome dans le matériau afin d'avoir des informations sur le comportement du matériau tout au long de la simulation. Chaque atome interagit avec chacun des autres atomes du système et ces interactions définissent les forces entre atomes qu'il faut par la suite déterminer. En principe, ces forces peuvent être décrites en mécanique quantique par l'équation de Schrödinger, où l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. La DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique d'un système. L'idée fondamentale de la DFT est que les propriétés exactes d'un système fermé sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Seulement, cette technique n'est applicable que pour des systèmes de quelques centaines d'atomes. C'est pourquoi dans le cas d'une nanoparticule il est nécessaire d'utiliser la mécanique Newtonienne.

Dans ce cas, l'interaction entre les différents atomes du système sera décrite par un potentiel interatomique en faisant un certain nombre d'approximations. Le potentiel interatomique choisi pour décrire un système contenant des métaux est un modèle d'énergie potentielle qui va définir l'interaction entre un atome et son environnement. C'est une fonction mathématique qui à partir de la position des atomes les uns par rapport aux autres permet de calculer l'énergie potentielle du système. Le potentiel interatomique est choisi de façon à reproduire le plus fidèlement possible les propriétés réelles du système.

Lors de ma thèse j'ai dans un premier temps utilisé le potentiel de la "Méthode de l'atome immergé" (EAM) développé par M. Benoit et F. Calvo à partir des calculs DFT. Pour des raisons qui seront expliquées dans le chapitre 4, j'ai ensuite utilisé différents potentiels plus simples et avec lesquels il est plus facile de moduler certaines propriétés du système telles que les énergies d'interface et de surface. Ces potentiels sont les potentiels de "Lennard-Jones" et "Morse" ainsi qu'une combinaison des potentiels "Lennard-Jones" et "EAM" que nous appellerons "EAM Lennard-Jones". Tous les potentiels utilisés durant cette thèse sont détaillés dans cette partie.

### 3.5.1 Méthode de l'atome immergé

Dans les années 80, de nombreux modèles empiriques à N corps ont été développés pour palier à la limitation des potentiels de paires. Un des plus communément utilisé est le modèle de l'atome immergé (EAM). Cette technique introduite par Daw and Baskes en 1982 [146-149] permet de décrire les liaisons atomiques dans un système métallique. Chaque atome est vu comme étant immergé dans le réseau hôte composé de tous les autres atomes. Dans ce modèle, l'énergie d'un métal est définie comme la somme de l'énergie obtenue en immergeant un atome dans la densité électronique locale produite par les autres atomes du système et l'énergie électrostatique obtenue par un potentiel à deux corps.

D'après la DFT, l'énergie d'immersion est équivalente à l'énergie électronique d'un système et peut être écrite comme une fonction de la densité électronique [147]. Par approximation, dans un métal, la densité électronique peut être vue comme la superposition linéaire des contributions de chaque atome pris individuellement. Ce qui nous permet d'écrire l'énergie totale comme suit :

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_i(R_{ij}) \quad (3.23)$$

Dans cette expression,  $\rho_i$  est la densité électronique de l'atome  $i$ ,  $F_i(\rho_i)$  est l'énergie requise pour immerger l'atome  $i$  dans la densité électronique globale  $\rho$ , et  $\phi(R_{ij})$  est l'interaction électrostatique entre les atomes  $i$  et  $j$  séparés par la distance  $R_{ij}$ .

La densité électronique, comme mentionnée plus haut, s'exprime comme la superposition des densités atomiques :

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \quad (3.24)$$

avec  $\rho_j^a(R_{ij})$  la densité électronique fournie par l'atome  $j$ .

Notons que la fonction d'immersion  $F_i(\rho_i)$  est universelle et ne dépend que de l'atome  $i$ , elle est donc la même pour un atome dans un alliage ou un métal pur. Cette universalité fait de ce modèle un candidat de choix pour les études sur les systèmes bimétalliques.

Afin de calculer l'énergie totale du système, l'interaction de paires, l'énergie d'im-

mersion ainsi que les densités atomiques doivent être connues. Ces dernières sont généralement déterminées pour des métaux purs en les ajustant sur les données expérimentales telles que le paramètre de maille, l'énergie de sublimation, les constantes élastiques et l'énergie de formation de lacune.

Lors de ma thèse, pour étudier le système FeAu, j'ai utilisé le potentiel EAM développé par Florent Calvo et al. [116]. Ils ont construit leur potentiel à partir de deux potentiels déjà existants et des résultats issus de calculs DFT. Les expressions des termes  $\phi_{FeFe}(R)$ ,  $\rho_{FeFe}(R)$  et  $F_{FeFe}(\rho)$  ont été pris du potentiel de Mendelev et al. [150].

Le terme de paires est défini par :

$$\phi_{FeFe}(R) = \begin{cases} \frac{Z^2 q_e^2}{R} \Phi\left(\frac{R}{R_s}\right) & \text{pour } R < R_1, \\ \exp(B_0 + B_1 R + B_2 R^2 + B_3 R^3) & \text{pour } R_1 < R < R_2, \\ \sum_{k=1}^{n^\psi} a_k^\psi (R_k^\psi - R)^3 \theta(R_k^\psi - R) & \text{pour } R > R_2 \end{cases} \quad (3.25)$$

Avec  $Z$  le numéro atomique,  $q_e$  la charge électronique,  $\theta(x)$  la fonction de Heaviside, et

$$R_s = 0.88534 \frac{R_B}{2^{1/2} Z^{1/3}}, \quad (3.26)$$

$$\Phi(x) = 0.1818e^{-3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4029x} + 0.02817e^{-0.2016x} \quad (3.27)$$

$R_B$  est le rayon de Bohr, et la fonction de densité  $\rho_{FeFe}$  et l'énergie d'immersion  $V_{FeFe}$  s'écrivent :

$$\rho_{FeFe}(R) = \sum_{k=1}^{n^\psi} a_k^\psi (R_k^\psi - R)^3 \theta(R_k^\psi - R) \quad (3.28)$$

$$F_{Fe}(\rho) = -\rho^{1/2} + a^\Phi \rho^2 \quad (3.29)$$

Les paramètres utilisés pour cette partie du potentiel sont récapitulés dans l'annexe A.

Pour l'or pur, le potentiel choisi est celui de Chamati et al. [151]. C'est un modèle dérivé d'une approximation de la théorie des liaisons fortes.

Nous obtenons :

$$\phi_{AuAu}(R) = 2E_{AuAu}^0 \exp \left[ -p_{AuAu} \left( \frac{R}{R_{AuAu}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.30)$$

$$\rho_{AuAu} = \xi_{AuAu}^0 \exp \left[ -2a_{AuAu} \left( \frac{R}{R_{AuAu}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.31)$$

$$F_{Au}(\rho) = \rho^{1/2} \quad (3.32)$$

Les paramètres utilisés sont récapitulés dans l'annexe A.

Pour représenter les termes de mélange Fe-Au, la forme du potentiel de Chamati et al. [151] a ensuite été utilisée. :

$$V_{FeAu}(R) = 2E_{FeAu}^0 \exp \left[ -p_{FeAu} \left( \frac{R_{ij}}{R_{FeAu}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.33)$$

$$\rho_{FeAu}(R) = \xi_{FeAu}^2 \exp \left[ -2q_{FeAu} \left( \frac{R_{ij}}{R_{FeAu}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.34)$$

$$\rho_{AuFe}(R) = \xi_{AuFe}^2 \exp \left[ -2q_{AuFe} \left( \frac{R_{ij}}{R_{FeAu}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.35)$$

Les contributions de l'or à la densité locale du fer et vice-versa sont distinguées par les paramètres non symétriques  $\xi_{FeAu}$  et  $\xi_{AuFe}$  ainsi que  $q_{FeAu}$  et  $q_{AuFe}$ . Cependant, il n'existe qu'un seul paramètre de distance,  $R_{FeAu}^0$ .

Les paramètres utilisés sont récapitulés dans l'annexe A.

### 3.5.2 Potentiels de Lennard-Jones et Morse

Afin de d'étudier le système FeAu, nous avons utilisé une combinaison de deux potentiels : le potentiel de Lennard- Jones pour décrire les interactions Fe-Au et Au-Au, et le potentiel de Morse pour décrire les interactions Fe-Fe. Ces deux potentiels sont décrits dans cette partie.

Le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel de paires qui modélise les interactions faibles de type Van der Waals dans les gaz nobles. Il a été développé par Lennard-Jones en 1924 [152, 153]. Initialement employé pour décrire les gaz et la matière condensée non polaire, il sera utilisé dans notre cas comme un potentiel "modèle" avec lequel

il sera possible de modifier facilement les paramètres pour étudier leur influence. Ce modèle ne prend pas en compte la dépendance environnementale, cependant il peut quand même assez bien décrire les différents types de liaisons en termes d'équilibre entre les répulsions à courte portée et les attractions à longue portée, ce qui est utile et intéressant pour comprendre certains phénomènes dans un matériau.

La forme de ce potentiel est la suivante :

$$V^{LJ}(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\gamma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\gamma} \right)^6 \right] \quad \text{pour } R < R_c \quad (3.36)$$

où  $R$  est la distance entre 2 atomes et  $\sigma$  et  $\epsilon$  représentent respectivement la distance pour laquelle le potentiel intermoléculaire entre les deux particules est nul et la profondeur du puits de potentiel, c'est-à-dire à quel point les deux atomes sont attirés l'un par l'autre (Figure 3.1). Ces paramètres sont déterminés en fittant les propriétés connues des gaz.

Ce potentiel se base donc simplement sur la distance qui sépare deux atomes. Il est composé d'une partie répulsive ainsi que d'une partie attractive.

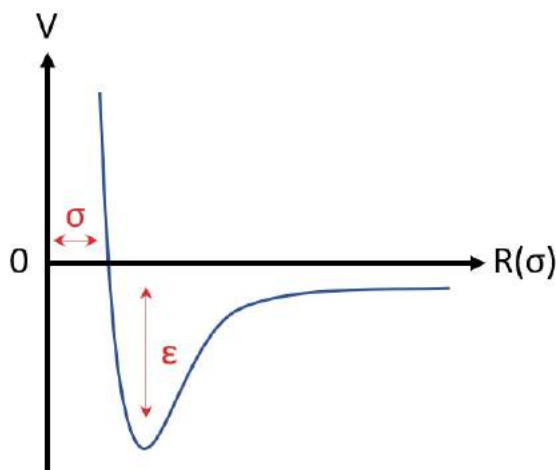


FIGURE 3.1 – Énergie en fonction de la distance entre deux atomes avec le potentiel de Lennard-Jones.

Le potentiel de Morse, développé par Philip M. Morse en 1929 [154], est également un modèle d'énergie potentielle pour un système diatomique. Proche de l'approximation

de l'oscillateur harmonique quantique, ce dernier décrit la structure vibrationnelle du système. La fonction d'énergie potentielle est de la forme :

$$V^{MORSE}(R) = D_e (1 - e^{-b(R-R_e)})^2 \quad \text{pour } R < R_c \quad (3.37)$$

où  $D$  est la profondeur du puits de potentiel,  $R_e$  la distance à l'équilibre des deux atomes et  $b$  le paramètre relié à la fréquence vibrationnelle.

$$b = \pi \nu_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}} \quad (3.38)$$

avec  $\nu_e$  la constante vibrationnelle et  $\mu$  la masse réduite.

Ce potentiel n'est donc pas directement lié aux interactions interatomiques comme discuté plus haut, mais est basé sur la spectroscopie des systèmes.

Les deux potentiels ont un rayon de coupure  $R_c$  et les paramètres utilisés pour les potentiels de Lennard-Jones et de Morse sont récapitulés dans l'annexe B.

Les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  ont été déterminés de façon à ce que les énergies de surface soient proches de celles calculées en DFT. Avec ce potentiel, il est possible de faire varier le rapport entre les énergies d'interfaces Fe(110)/Au(111) et Fe(100)/Au(100) en jouant sur le paramètre  $\epsilon$  et donc de voir ce qu'il se passe si on favorise une interface par rapport à l'autre. On appelle  $R$  le rapport des énergies d'interfaces,  $R = \frac{\gamma_{110/111}^{FeAu}}{\gamma_{100/100}^{FeAu}}$ . Ce rapport est représenté en fonction du paramètre  $\epsilon$  pour une valeur de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$  (Figure 3.2). Le calcul des énergies de surface et d'interface sera présenté dans la partie 5. Sur la Figure 3.2, ce rapport est représenté en fonction du paramètre  $\epsilon$  pour une valeur de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$ . Le calcul des énergies de surface et d'interface sera présenté dans la partie 5.1.

### 3.5.3 EAM Lennard-Jones

Le troisième et dernier potentiel utilisé durant ma thèse est une combinaison des potentiels EAM et du potentiel de Lennard-Jones (EAM-LJ).

Les interactions Fe-Fe et Au-Au seront décrites par le potentiel EAM, et l'interaction Fe-Au sera décrite par le potentiel de Lennard-Jones.

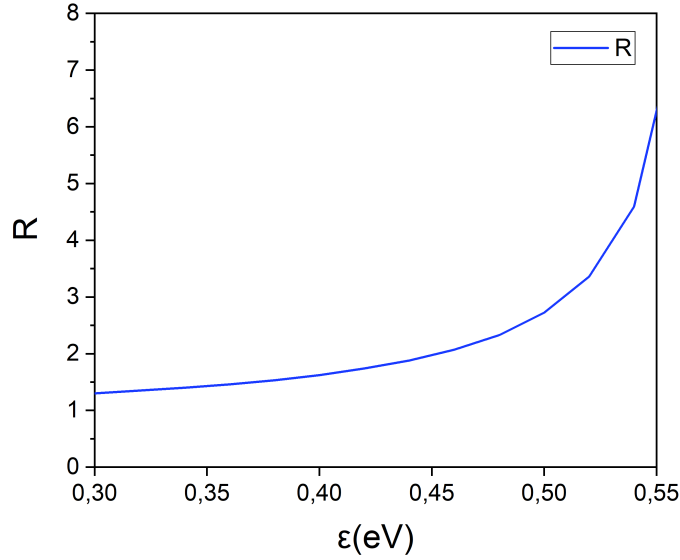


FIGURE 3.2 – Rapport des énergies d’interface  $R$  en fonction du paramètre  $\epsilon$  pour le potentiel de Lennard-Jones pour une valeur de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$ .

Les paramètres utilisés pour le fer et l’or dans le potentiel EAM ont été conservés, alors que les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  du potentiel de Lennard-Jones ont été optimisés. Comme expliqué dans la partie 2, afin d’avoir une nanoparticule en configuration coeur-coquille, il est important que l’énergie d’interface des deux métaux soit plus favorable que les énergies de surface de chaque metal. Pour que la croissance de la nanoparticule soit la plus réaliste possible, il faut que la hiérarchie des énergies de surface et d’interfaces obtenue par les calculs DFT soit respectée. C’est-à-dire que pour le fer, la surface (111) doit avoir l’énergie la plus grande, puis la surface (100) et finalement la surface (110) qui doit avoir l’énergie la plus faible [134, 155].

Les résultats de la DFT ainsi que les observations expérimentales [108] ont permis d’orienter le choix des paramètres pour ce potentiel, les conditions suivantes ont donc été recherchées : pour les énergies d’interface, l’interface  $\gamma_{100/100}^{Fe/Au}$  doit être la plus faible énergétiquement, suivie de l’énergie d’interface  $\gamma_{110/111}^{Fe/Au}$ , puis de l’énergie d’interface  $\gamma_{100/111}^{Fe/Au}$ .  $\gamma_{100/100}^{Fe/Au}$  et  $\gamma_{110/111}^{Fe/Au}$  ne doivent pas être trop éloignées, tandis que  $\gamma_{100/111}^{Fe/Au}$  doit avoir un peu plus d’écart d’énergie avec les deux autres car très défavorisée et non observée en



expérience. De plus  $\gamma_{100/100}^{Fe/Au}$  et  $\gamma_{110/111}^{Fe/Au}$ , doivent être inférieures aux énergies de surface du fer pour favoriser la formation d'interface et non la ségrégation des deux métaux. Les paramètres retenus pour ce potentiel sont  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$  et  $\epsilon = 0.2 \text{ eV}$ . Les énergies de surface de l'or et du fer calculées avec ce potentiel sont présentées dans la partie 5.1 ainsi que la variation de l'énergie d'interface en fonction des paramètres  $\epsilon$  et  $\sigma$ .

#### - Conclusion

Toutes ces techniques numériques ont permis l'étude théorique de la morphologie et de la croissance des nanoparticules coeur-coquille Fe@Au. Le code de croissance développé par F. Calvo a permis de réaliser une simulation de la croissance des atomes d'or autour du coeur de fer dans le but d'étudier la morphologie de la nanoparticule en fonction de la quantité d'or ajoutée. En complément de cette croissance, des simulations de type Monte-Carlo ont été réalisées sur des structures issues de la croissance afin de minimiser l'énergie du système et converger vers la forme d'équilibre. Afin de calculer les énergies de surface et d'interface (les calculs sont expliqués dans la partie 5) et de construire les coeurs de fer nécessaires pour débiter la croissance, la dynamique moléculaire ainsi que de la relaxation de type gradient conjugué ont également été utilisées.

Toutes ces techniques ont permis la réalisation de nombreuses études dont les résultats seront présentés dans les chapitre suivants.



## Deuxième partie

### Formation de nanoparticules coeur-coquille Fe@Au



# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux

Les nanoparticules Fe@Au ont été synthétisées par pulvérisation cathodique sous ultravide, et les mécanismes de croissance ainsi que la morphologie de ces dernières ont été étudiés en faisant varier différents paramètres lors de la synthèse. La morphologie finale des nanoparticules ainsi obtenues a été étudiée à l'aide de différentes techniques de microscopie électronique en transmission telles que la microscopie électronique en mode haute résolution ou encore en mode STEM-HAADF.

Dans un premier temps, une étude a été réalisée afin de trouver les conditions de synthèse permettant la reproduction des nanoparticules obtenues précédemment dans l'équipe [108]. Nous rapportons ensuite ici les résultats de trois études principales sur la synthèse de ces nanoparticules :

- l'évolution de la morphologie du coeur de fer en fonction de la quantité d'or déposée.
  - l'évolution de la morphologie des nanoparticules Fe@Au en fonction des volumes de métaux déposés.
  - l'influence du mécanisme de croissance sur la morphologie des nanoparticules Fe@Au.
- Pour finir, les propriétés magnétiques des nanoparticules ainsi synthétisées ont été explorées. De plus, leur application comme catalyseur a également été testée.

Dans le chapitre qui suit, les échantillons synthétisés seront appelés  $\text{Fe}_x\text{Au}_y$ , avec  $x$  et  $y$  l'épaisseur nominale déposée de chaque métal, en nm. Cette épaisseur est déterminée grâce à la calibration de couches minces réalisée par réflectométrie des rayons X. En fixant un courant, on réalise plusieurs échantillons de fer et d'or avec des temps

de dépôt différents. Les mesures par réflectométrie des rayons X nous permettent de déterminer l'épaisseur de la couche, ce qui nous permet de calculer la vitesse de dépôt pour un courant fixe. Il est important de noter que les calibrations ont été réalisées à température ambiante et sur un substrat de verre, or nos synthèses seront réalisées en température et en utilisant d'autres types de substrat. Le coefficient de collage et le taux d'évaporation seront de ce fait différents. Ces calibrations sont donc un point de repère afin de comparer des échantillons entre eux mais n'indiquent pas forcément la bonne quantité de matière dans les échantillons.

### 4.1 Conditions de synthèse

Les études expérimentales réalisées durant cette thèse ont pour objectif de comprendre l'origine de la morphologie des nanoparticules Fe@Au obtenues précédemment [108] et d'étudier l'influence de certains paramètres sur cette structure. Ces nanoparticules adoptaient une morphologie intéressante et très particulière avec un coeur de fer cubique et des pyramides tronquées d'or sur chaque face du cube. Les nanoparticules avaient été synthétisées par pulvérisation cathodique avec les conditions suivantes : les nanoparticules sont enrobées dans un diélectrique et synthétisées à partir d'un dépôt séquentiel (fer suivi de l'or) sur un substrat de NaCl. Le flux d'argon utilisé dans les synthèses est de 50 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute), la pression de 0.5 Pa, et la température de dépôt est de 800°C.

La figure 4.1 représente les étapes réalisées lors d'une synthèse et un schéma représentant le système ainsi étudié est montré figure 4.2.

L'utilisation d'un diélectrique pour enrober les nanoparticules permet de jouer le rôle de pompe à oxygène et donc prévient l'oxydation des nanoparticules. De plus, il permet de prévenir la dispersion des nanoparticules, si ces dernières présentent un caractère volatile.

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire la morphologie de ces nanoparticules en ajustant si nécessaire les conditions de synthèse. Les objectifs sont à la fois d'obtenir une distribution en taille monodisperse pour la représentativité de l'échantillon, une taille moyenne de 10 nm et une morphologie présentant des coeurs de fer cubiques recouverts de pyramides d'or tronquées.

Une des conditions de synthèse qui a dû être ajustée est la température de dépôt.

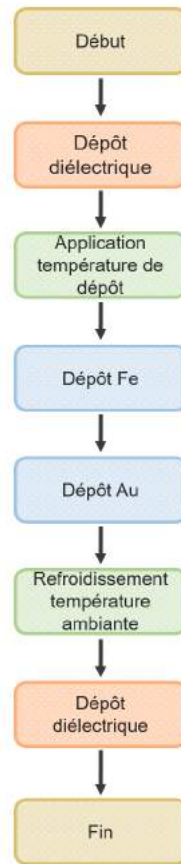


FIGURE 4.1 – Succession des étapes présentent lors d’une synthèse de nanoparticules Fe@Au.

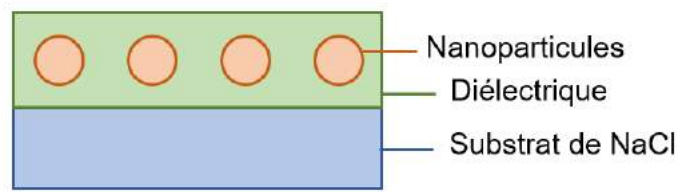


FIGURE 4.2 – Schéma en section transverse des éléments qui composent le système étudié.

#### 4.1.1 Étude en température

Depuis les synthèses précédentes [108], le bâti PLASSYS a connu une rénovation et un re-étalonnage de la température de dépôt s’est révélé nécessaire. D’autres synthèses

réalisées sur ce même bâti indiquaient que la température de dépôt était surestimée, ce qui nous a amené à penser que le thermocouple placé entre la chaufferette et le porte substrat avait été légèrement déplacé (voir chapitre 2).

Pour ce faire, les nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  ont été synthétisées en faisant varier la température de dépôt, les autres conditions restant les mêmes.

La figure 4.3 montre les échantillons  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  synthétisés à trois températures différentes : 500°C (Figure 4.3 (A)), 600°C (Figure 4.3 (B)) et 650°C (Figure 4.3 (C)). Dans les trois cas, la distribution en taille des nanoparticules est monodisperse. L'échantillon réalisé à 500°C présente des nanoparticules d'un diamètre moyen de 3.6 nm avec un écart-type de 2.7 nm. Cet échantillon est principalement composé de petites nanoparticules, probablement parce que la température n'est pas suffisante pour permettre leur regroupement favorisant la croissance des nombreux germes de nucléation. En ce qui concerne les échantillons réalisés à 600°C et 650°C, les distributions en taille nous donnent respectivement un diamètre moyen de 8.3 nm avec un écart-type de 1.5 nm et un diamètre moyen de 6.3 nm avec un écart-type de 2.4 nm. La taille des nanoparticules obtenues à 650°C est plus irrégulière, comme nous pouvons le voir sur l'image de microscopie associée (figure 4.3 (C)). L'échantillon réalisé à 600°C présente une distribution en taille plus étroite avec un écart-type plus petit, nous allons donc étudier plus en détails la morphologie de ces nanoparticules grâce à des images haute résolution (figure 4.4 (a)), STEM-HAADF (figure 4.4 (c)) et EDX (figure 4.4 (d)).

La figure 4.4 (a) montre une image de microscopie électronique en mode haute résolution d'une nanoparticule représentative de l'échantillon réalisé à 600°. Les nanoparticules montrent un coeur de fer cubique et des pyramides tronquées d'or sur chaque face du cube. Nous pouvons observer que les facettes (111) et (100) de l'or sont exposées respectivement au niveau des faces latérales et du sommet de la pyramide tronquée, et que les faces du cube de fer sont formées de facettes (100) comme indiqué sur le schéma de la figure 4.4 (b). La relation d'épitaxie entre le fer et l'or est donc celle de Bain (voir chapitre 1), dans laquelle l'or (100) s'épitaxie sur le fer (100). La structure coeur-coquille  $\text{Fe@Au}$  est confirmée par les analyses chimiques STEM-HAADF (figure 4.4 (c)) et EDX (figure 4.4 (d)).

Nous estimons que les nanoparticules ainsi obtenues ont une morphologie proche de la morphologie d'équilibre à cause de la forte symétrie qui est présente. En effet, nous pouvons observer des cubes très bien formés avec des angles droits et des pyramides



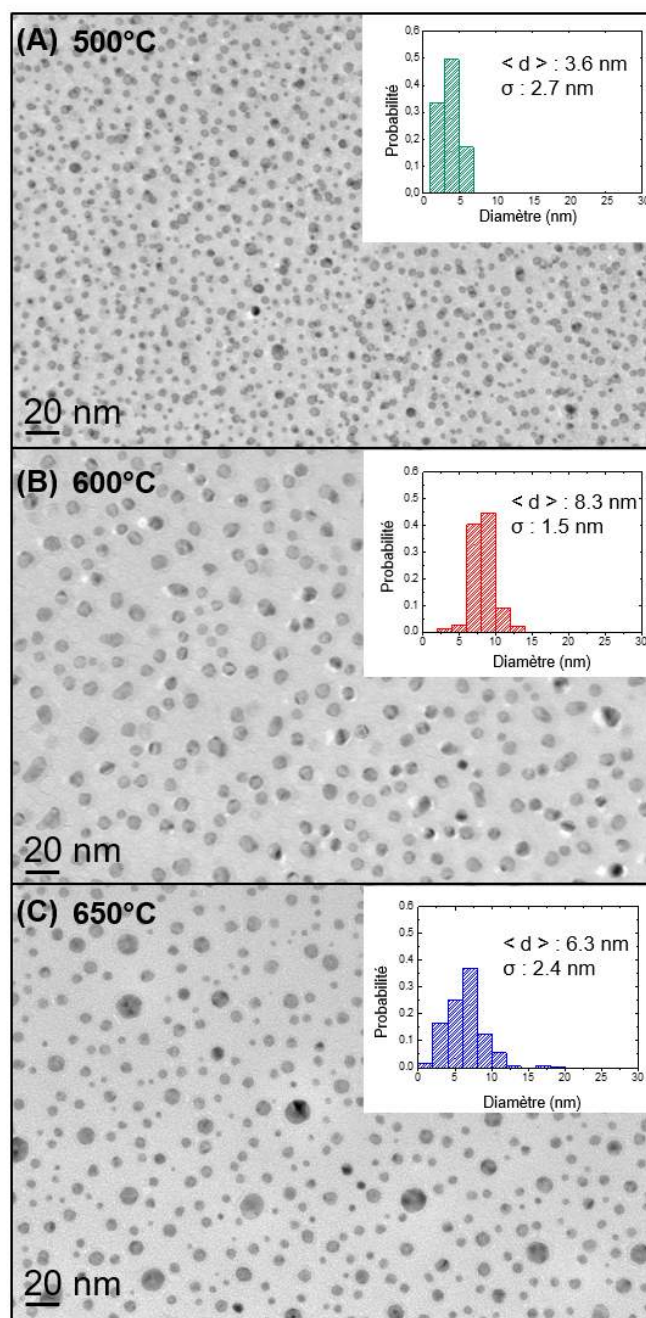


FIGURE 4.3 – Nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  synthétisées pour 3 températures de dépôt différentes. (A) 500°C ; (B) 600°C ; (C) 650°C.

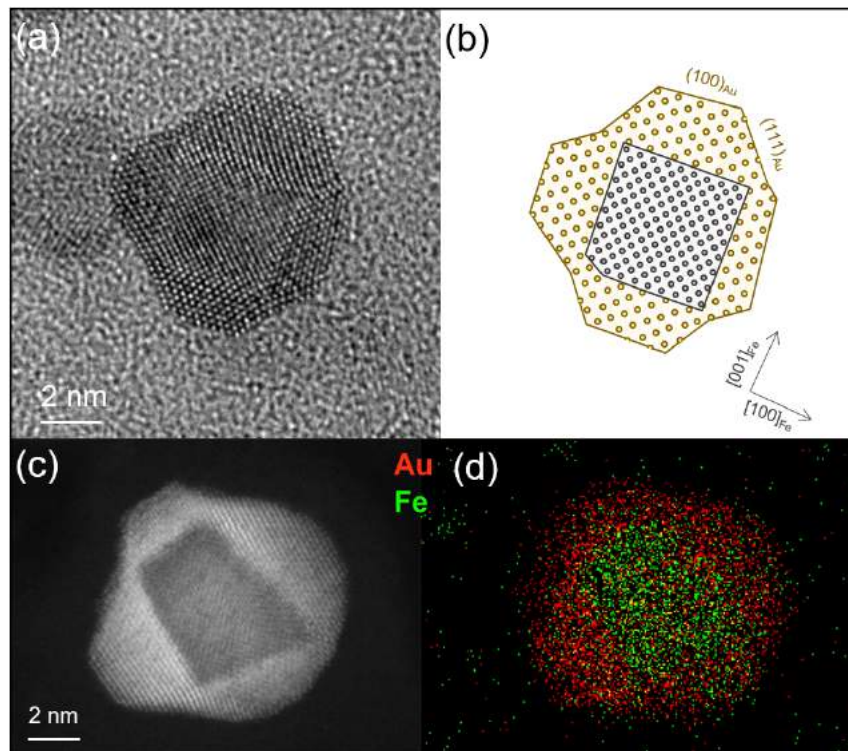


FIGURE 4.4 – Images de microscopie électronique en mode haute résolution d’une nanoparticule de l’échantillon  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  réalisé à  $600^\circ$  (a) Schéma de la structure cristalline de la nanoparticule montrée sur l’image haute résolution (b) Image STEM-HAADF d’une nanoparticule de l’échantillon  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  réalisé à  $600^\circ$  (c) spectre EDX de la nanoparticule montrée sur l’image STEM-HAADF (d).

régulières sur chaque face du cube.

Pour ces raisons, la température retenue pour la synthèse des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  est celle de  $600^\circ\text{C}$ . Toutes les autres conditions de synthèse restent identiques, mise à part la nature du diélectrique qui enrobe les nanoparticules qu’il peut être intéressant de modifier en fonction des applications visées.

### 4.1.2 Nature de la matrice environnante

Jusqu’à présent, les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  synthétisées étaient enrobées dans de l’alumine car c’est un matériau réfractaire. La silice est également un diélectrique qui peut être envisagé comme matrice pour enrober les nanoparticules. C’est un matériau de

grand intérêt notamment pour les composés électroniques [156]. Il peut également être intéressant de l'utiliser pour des futures caractérisations optiques des échantillons car ce dernier est transparent sur une large gamme de longueur d'onde (200-4000 nm) avec un indice de réfraction de 1.46 (1.76 pour l'alumine [157]) [158]. De plus, la silice peut être facilement dissoute dans de l'acide fluorhydrique afin de récupérer les nanoparticules.

Afin de comparer l'effet de ces deux matrices, des synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions mais en utilisant soit l'alumine ou la silice comme diélectrique. Ici nous montrons comme exemple les résultats obtenus sur les échantillons  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  (figure 4.5).

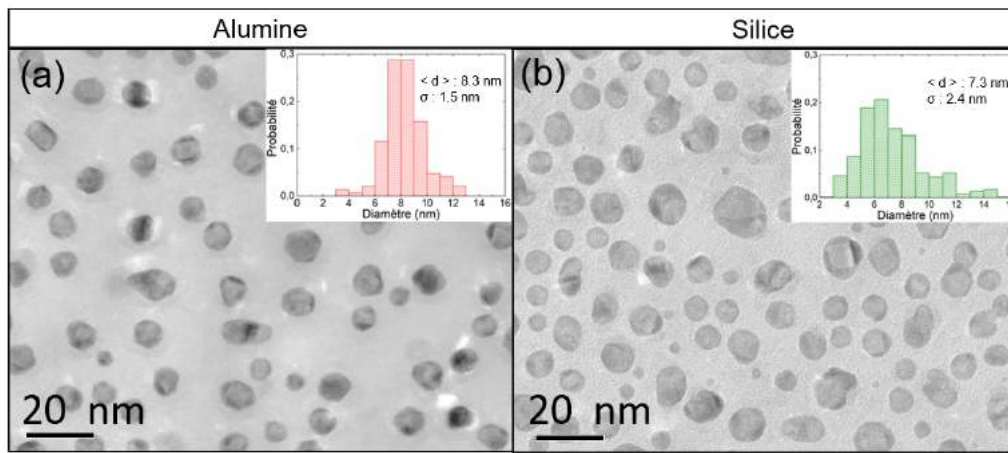


FIGURE 4.5 – Synthèses de nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  enrobées dans (a) de l'alumine ; (b) de la silice.

On remarque que la synthèse réalisée avec l'alumine et la synthèse réalisée avec la silice présentent quelques différences. En effet, les nanoparticules synthétisées sur silice ont un diamètre moyen de 7.3 nm, inférieur à celles sur alumine (8.3 nm) et une densité légèrement plus importante de  $7,04 \cdot 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup> ( $5,14 \cdot 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup> pour les nanoparticules synthétisées sur alumine). Cependant, dans les deux cas, la distribution en taille des nanoparticules est monodisperse.

La morphologie des nanoparticules enrobées dans de la silice peut être observée grâce à l'image de microscopie électronique haute résolution montrée figure 4.6. Les nanoparticules présentent une morphologie très similaire à celle observée dans les échantillons réalisés avec de l'alumine. Le cœur est cubique avec des facettes (100), et la coquille

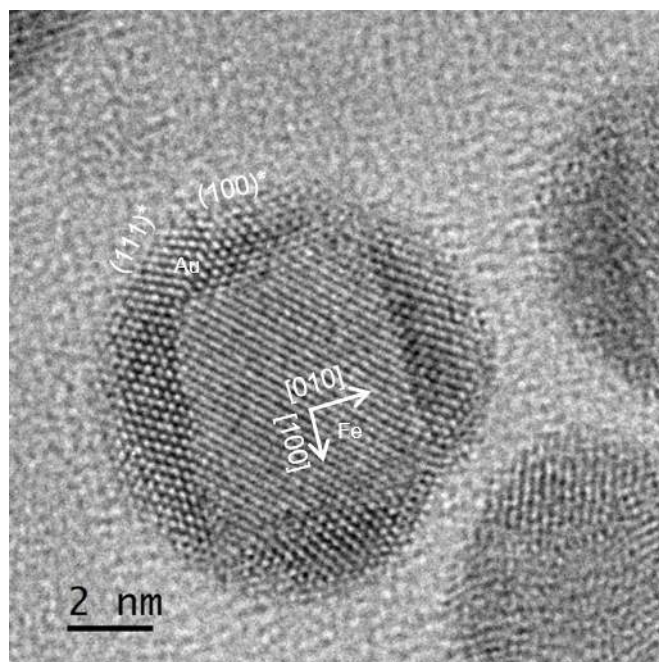


FIGURE 4.6 – Image de microscopie électronique en mode haute résolution de la synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  enrobées dans de la silice. Les plans notés avec un astérisque correspondent aux plans de l’or.

d’or forme des pyramides tronquées sur chaque face du cube.

Les différences observées entre les échantillons réalisés avec de l’alumine ou de la silice peuvent être expliquées par les énergies d’interface entre le substrat et les métaux déposés. Le tableau 4.1 regroupe les énergies de surface des diélectriques utilisés (alumine et silice) ainsi que celles des métaux déposés (fer et or). Le tableau 4.2 regroupe le travail d’adhésion du fer et de l’or sur l’alumine et la silice ainsi que les énergies d’interface associées.

Les énergies d’interface sont calculées à partir du travail d’adhésion suivant la relation (2.2) décrite dans le chapitre 2.

Que ce soit avec l’alumine ou la silice, les énergies d’interface des deux métaux sont élevées. L’or et le fer vont avoir tendance à ne pas trop s’étaler sur le substrat. De plus, on remarque que l’énergie d’interface entre le fer et la silice est plus faible que l’énergie d’interface entre le fer et l’alumine. Ceci est également vrai pour l’or. Ce qui veut dire que l’interface du fer et de l’or avec la silice est plus favorable qu’avec l’alumine.

Pour les deux substrats, l'or a une énergie d'interface plus faible que le fer et aura donc plus tendance à être en contact avec le substrat à la place du fer.

TABLE 4.1 – Énergies de surface des substrats utilisés et des métaux déposés exprimées en  $\text{J}/\text{m}^2$

$\text{J}/\text{m}^2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Fe	Au
$\gamma_s$	0.169 [159]	0.259 [160]	2.417 [91]	1.5 [91]

TABLE 4.2 – Travail d'adhésion du fer et de l'or sur l'alumine et la silice ainsi que les énergies d'interface associées exprimées en  $\text{J}/\text{m}^2$

$\text{J}/\text{m}^2$	$W_{ad}/\text{SiO}_2$	$W_{ad}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma_{int}/\text{SiO}_2$	$\gamma_{int}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Fe	0.913 [161]	0.603 [162]	1.763	1.983
Au	0.227 [156]	0.114 [162]	1.532	1.555

La forte densité présente dans l'échantillon réalisé sur silice peut également provenir du fait que la silice est plus poreuse que l'alumine et crée donc plus de sites de nucléation hétérogène.

L'utilisation de la silice permet une synthèse des nanoparticules avec une distribution en taille monodisperse et un diamètre moyen qui reste aux alentours de 10 nm, ce qui sont des critères nécessaires. De plus, la silice ne modifie pas la morphologie des nanoparticules synthétisées, ce qui nous permet de conclure que la nature de la matrice environnante n'a donc pas d'influence sur la morphologie des nanoparticules. L'alumine étant le diélectrique habituellement utilisé, son utilisation est bien maîtrisée. L'alumine et la silice ont donc toutes les deux été utilisées par la suite, en fonction de l'utilisation souhaitée.

Après avoir déterminé les conditions de dépôt pour obtenir les nanoparticules Fe@Au facettées, nous avons étudié l'influence de la variation de la quantité d'or sur la morphologie du coeur de fer.

## 4.2 Influence de l'épaisseur de la coquille d'or sur la morphologie du coeur de fer

Les nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ , réalisées à  $600^\circ$  dans de l'alumine (paragraphe 4.1.1), présentent une morphologie dans laquelle la coquille d'or est formée de pyramides tronquées. Nous avons vu dans la partie 1.4 que l'ancrage de molécules biologiques à la surface de l'or est spécifique, c'est-à-dire que la nature de la facette d'or qui va être favorable à l'ancrage des molécules dépend du type de molécule choisie [82]. De ce fait, il peut être intéressant de contrôler la nature de la facette exposée par l'or.

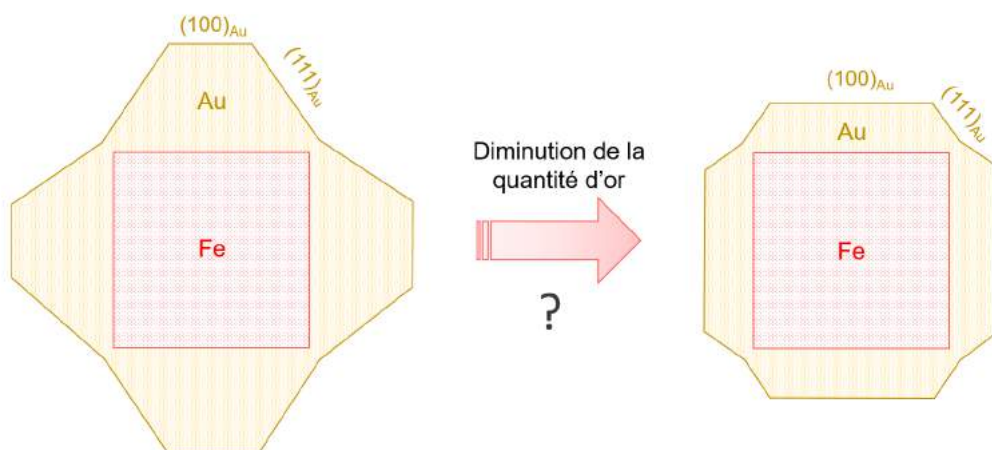


FIGURE 4.7 – Schéma représentant la variation attendue de la surface des facettes (111) et (100) de l'or en fonction de la quantité d'or

La motivation de cette étude était l'agrandissement des surfaces (100) de l'or en diminuant la quantité d'or, ce qui aurait pour effet de diminuer la hauteur des pyramides comme représenté sur la figure 4.7.

Pour vérifier cela, nous avons fait varier la quantité d'or pour une quantité de fer fixe, tous les paramètres restant identiques par ailleurs.

La figure 4.8 montre des images de microscopie électronique en transmission en champ clair des trois échantillons étudiés  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ ,  $\text{Fe}_1\text{Au}_{0.5}$  et  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ , ainsi que leur dispersion en taille. L'échantillon noté  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$  correspond à un échantillon sans or. On remarque dans un premier temps que la taille moyenne des nanoparticules augmente avec la quantité d'or, ce qui signifie que les atomes d'or diffusent essentiellement vers



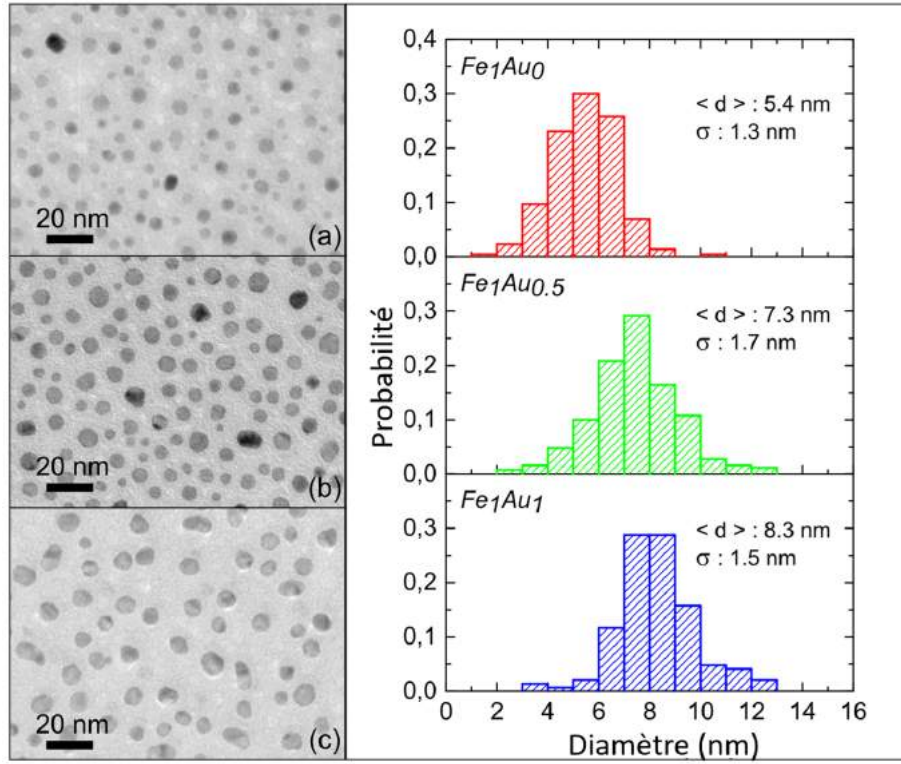


FIGURE 4.8 – Images TEM et dispersion en taille des trois échantillons étudiés : (a)  $Fe_1Au_0$ , (b)  $Fe_1Au_{0.5}$  et (c)  $Fe_1Au_1$ .

les nanoparticules Fe-Au. De plus, dans les trois cas la distribution est monodisperse. Dans le cas de l'échantillon sans or,  $Fe_1Au_0$ , les nanoparticules semblent montrer une forme plutôt arrondie, ce qui est confirmé grâce à l'image de microscopie électronique en mode haute résolution montrée figure 4.9. Cette géométrie est en accord avec le modèle de Wulff présenté partie 2.1.4, où lorsque l'on prend en compte un grand nombre de facettes, les côtés et les coins du polyèdre apparaissent arrondis à cause de la présence de toutes petites facettes orientées différemment. La transformée de Fourier (FFT) de cette image montre un plan du réseau réciproque du fer bcc, avec une distance  $d_{0-11}$  mesurée de  $1.99\text{\AA}$ , ce qui est très proche de la valeur attendue qui est de  $2.027\text{\AA}$  pour un paramètre de maille de  $2.8665\text{\AA}$  [86].

Les échantillons  $Fe_1Au_{0.5}$  et  $Fe_1Au_1$ , au contraire, semblent présenter des nanoparticules plus facettées. La figure 4.10 montre des images STEM-HAADF de ces échantillons afin de mieux observer la distribution chimique au sein de la nanoparticule. Dû

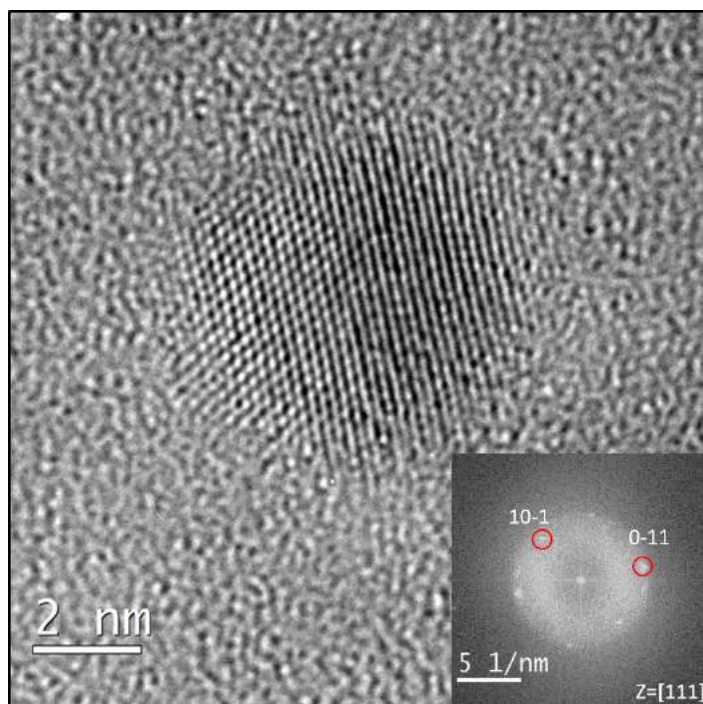


FIGURE 4.9 – Image de microscopie électronique en mode haute résolution des nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ . En insert la transformée de Fourier.

à la grande différence du numéro atomique entre les deux métaux, l'interface  $\text{Fe}/\text{Au}$  est facilement discernable. Dans les deux cas nous avons une distribution coeur-coquille, qui ne dépend donc pas de la quantité d'or déposée. On remarque que pour l'échantillon  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ , une forte proportion de nanoparticules ont la même orientation. En effet, pour la plupart des nanoparticules, on observe les quatre faces du coeur cubique ce qui veut dire que les nanoparticules sont orientées de sorte à avoir une face du cube parallèle au substrat. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie 4.3.2. La figure 4.11 montre des images STEM-HAADF avec une résolution atomique des échantillons  $\text{Fe}_1\text{Au}_{0.5}$  (figure 4.11 (a) et (b)) et  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  (figure 4.11. (c)). La nanoparticule représentée sur la figure 4.11 (a) montre un coeur de fer composé de facettes (110) et (100) et donc se rapproche de la morphologie de Wulff du fer, mais pour la deuxième (b), nous avons une morphologie de coeur à mi-chemin entre le Wulff et le cube. En effet, une pyramide d'or commence à se développer sur le coeur de fer et nous pouvons voir que la partie du coeur de fer où la pyramide se développe commence à ressembler à un cube avec des facettes  $(100)_{\text{Fe}}$  et un angle droit. Nous



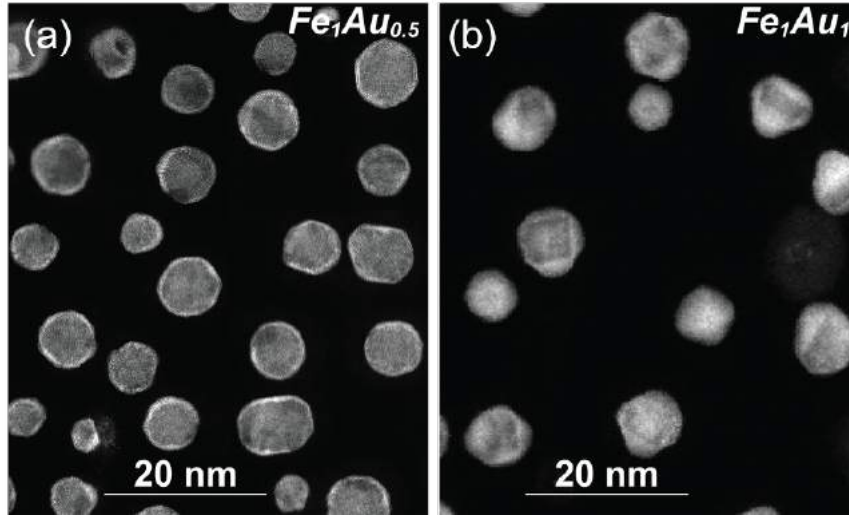


FIGURE 4.10 – Images STEM-HAADF des échantillons (a)  $\text{Fe}_1\text{Au}_{0.5}$  (b)  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ .

supposons que cette nanoparticule présente une étape intermédiaire entre les deux morphologies observées. La nanoparticule  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  (c) montre un coeur bien cubique avec des facettes  $(100)_{\text{Fe}}$  dont chacune est surmontée d'une pyramide tronquée d'or.

Contrairement à ce qu'on attendait, pour une quantité d'or faible, le coeur de fer n'est pas cubique avec des petites pyramides d'or. Pour une quantité d'or faible, la morphologie du coeur de fer est proche de la morphologie de Wulff avec des facettes  $(110)$  et des facettes  $(100)$  de largeurs à peu près équivalentes. La couverture d'or n'induit donc pas immédiatement une transformation des nanoparticules de fer. Celle-ci ne se produit qu'à partir d'une épaisseur critique de la coquille d'or.

Ce mécanisme de transformation de la morphologie du coeur de fer peut être interprété comme le résultat d'un mécanisme de minimisation d'énergie. Dans le cas du coeur cubique, un seul type d'interface est présent, l'interface  $\text{Fe}(100)/\text{Au}(100)$  qui est très favorable énergétiquement. Les interfaces  $\text{Fe}(110)/\text{Au}(111)$ , présentes dans les nanoparticules ayant un coeur de fer avec une morphologie proche de celle du Wulff, sont moins favorables, et la coquille d'or est sous contrainte, ce qui explique probablement pourquoi l'épaisseur est limitée sur les facettes  $(110)$  du fer (seulement 2 ou 3 monocouches d'or). La minimisation de l'énergie totale de la nanoparticule favorise donc le développement de larges facettes  $(100)$  du fer en augmentant le volume d'or au

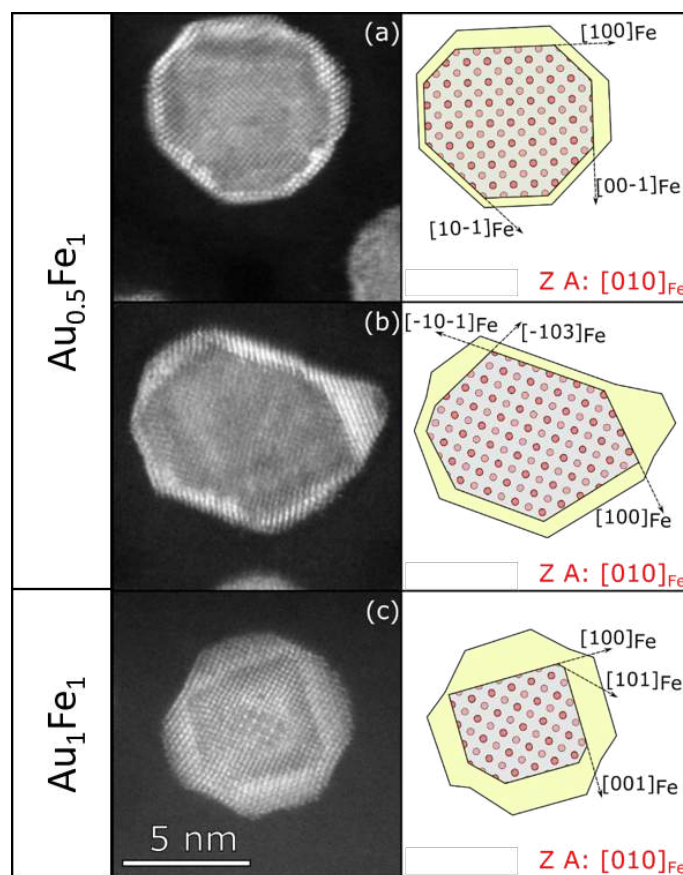


FIGURE 4.11 – Images STEM-HAADF avec une résolution atomique des nanoparticules Fe@Au, observées suivant la direction  $[100]_{\text{Fe}}$ . (a) et (b)  $\text{Fe}_1\text{Au}_{0.5}$  (c)  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ . Un schéma de la structure atomique du coeur de fer est donné à droite des images STEM-HAADF.

détriment des facettes (110), afin que l'interface  $\text{Fe}(100)/\text{Au}(100)$  se crée et que l'or puisse former des pyramides tronquées grâce auxquelles des facettes  $(111)_{\text{Au}}$  de basse énergie puissent apparaître. La figure 4.12 représente un schéma de la transformation du coeur de fer sous l'influence de l'or, d'après nos observations.

Le mécanisme de transformation de la morphologie du coeur de fer observé lors de cette étude a motivé une étude théorique afin d'approfondir la compréhension des phénomènes moteurs de cette transformation. Cette étude est présentée dans la partie 5. De plus, une étude sur les propriétés magnétiques de ces nanoparticules a également été réalisée, dans le but d'approfondir la connaissance sur les propriétés physiques de

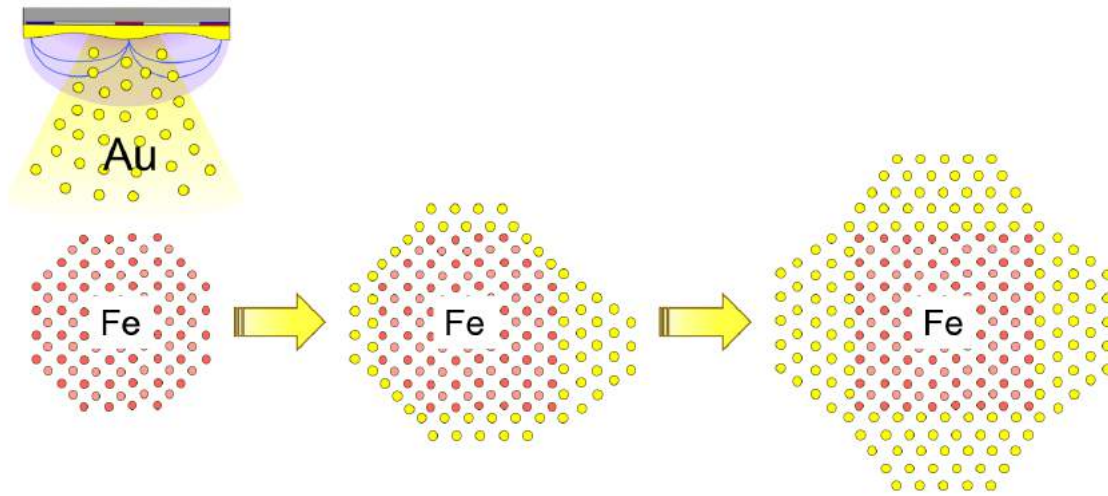


FIGURE 4.12 – Schéma de la transformation de la morphologie du coeur de fer

ces nanoparticules, et sera présentée dans la partie 4.5.

Cette étude sur le rôle de l'épaisseur de la coquille d'or dans la transformation du coeur de fer des nanoparticules Fe@Au a fait l'objet d'une publication dans *Physical Review Materials* [163].

### 4.3 Vers de plus grandes nanoparticules

La synthèse de nanoparticules Fe@Au avec une taille plus grande peut être intéressante pour différents types d'application. En magnétisme ou en optique par exemple, l'intensité du signal reçu sera plus important en augmentant la taille des nanoparticules. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des nanoparticules sur leur morphologie en augmentant les volumes déposés.

De plus, on peut se demander si la morphologie des nanoparticules Fe@Au observée jusqu'ici est spécifique à la taille des nanoparticules étudiées ou si elle est indépendante de cette dernière.

Dans un premier temps nous avons étudié la morphologie des nanoparticules de fer pur, lorsque l'on triple l'épaisseur de fer déposée. Pour ce faire, un échantillon sans or  $\text{Fe}_3\text{Au}_0$  a été réalisé (figure 4.13).

Les nanoparticules ont été synthétisées dans de la silice suivant les conditions décrites

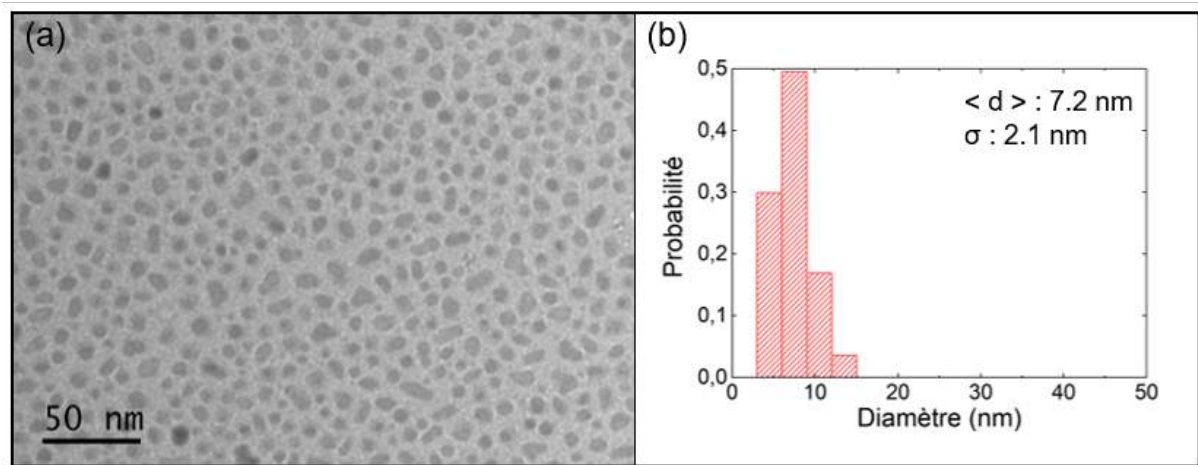


FIGURE 4.13 – Synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_3\text{Au}_0$ . (a) Image de microscopie électronique en transmission en champ clair ; (b) distribution en taille.

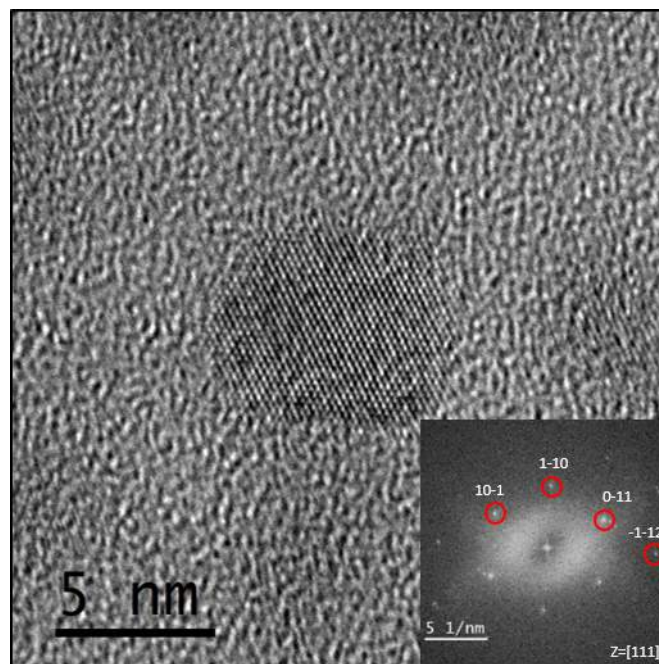


FIGURE 4.14 – Image de microscopie électronique haute résolution de la synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_3\text{Au}_0$ . En insert la transformée de Fourier rapide.

dans le paragraphe 4.1.1. L'échantillon présente des nanoparticules avec un diamètre moyen de 7.2 nm et une distribution étroite avec un écart-type de 2.1 nm. La densité de nanoparticules dans cet échantillon est de  $7,79 \cdot 10^{11} \text{ NPs/cm}^2$ .

Afin d'aller plus loin dans l'étude de cet échantillon, la morphologie ainsi que la structure cristalline d'une de ces nanoparticules ont été analysées grâce à l'image HREM montrée figure 4.14. La nanoparticule n'est pas facettée et montre des formes moins isotropes que dans les dépôts de plus faible épaisseur, elle apparaît allongée, ce qui pourrait résulter d'une coalescence compte tenu de la forte densité des nanoparticules.

Cette nanoparticule est bien monocristalline et de structure cubique centrée (bcc) comme révélée par la transformée de Fourier (figure 4.14). La mesure, par exemple, de la distance  $d_{1-10}$  est de 2.00 Å, ce qui est très proche de la valeur attendue de 2.027 Å pour un paramètre de maille de 2.8665 Å [86].

Intéressons-nous maintenant à ce qu'il se passe lorsque nous déposons de l'or autour de ces nanoparticules de fer, en prenant comme exemple l'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$ .

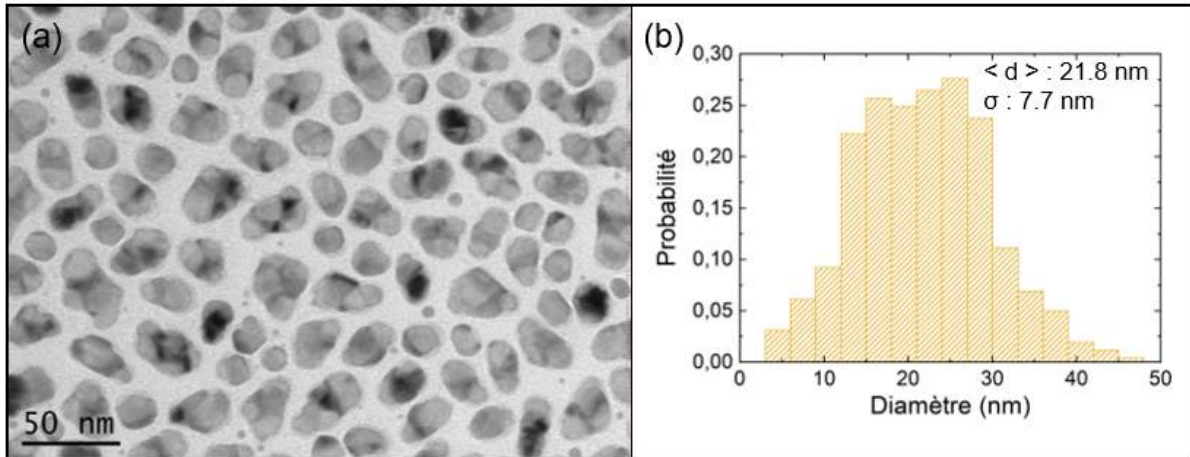


FIGURE 4.15 – Synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$ . (a) Image de microscopie électronique en transmission en champ clair ; (b) distribution en taille.

Les nanoparticules présentent une distribution en taille monodisperse mais étalée avec un diamètre moyen d'environ 21.8 nm et un écart-type de 7.7 nm (figure 4.15), ainsi qu'une densité de  $1,37 \cdot 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup>, inférieur à la densité obtenue pour l'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_0$ . Ceci montre bien que les atomes d'or diffusent vers les nanoparticules de fer et ne forment pas de nouvelles nanoparticules d'or isolées, et que les nanoparticules de fer ont peut-être coalescé.

La taille moyenne des nanoparticules ici est plus grande que celle obtenue pour les



nanoparticules de fer seules, ceci vient évidemment du fait que la quantité de métal déposé est plus importante, mais il est également possible que les nanoparticules de fer seules aient coalescé, ce qui donne lieu à des nanoparticules multi-coeurs se partageant leur coquille d'or. Ces nanoparticules augmentent considérablement la taille moyenne des nanoparticules dans l'échantillon. Certaines grosses nanoparticules présentes sur l'image de microscopie électronique en champ clair (figure 4.15 (a)) peuvent être le résultat d'une coalescence de la coquille d'or.

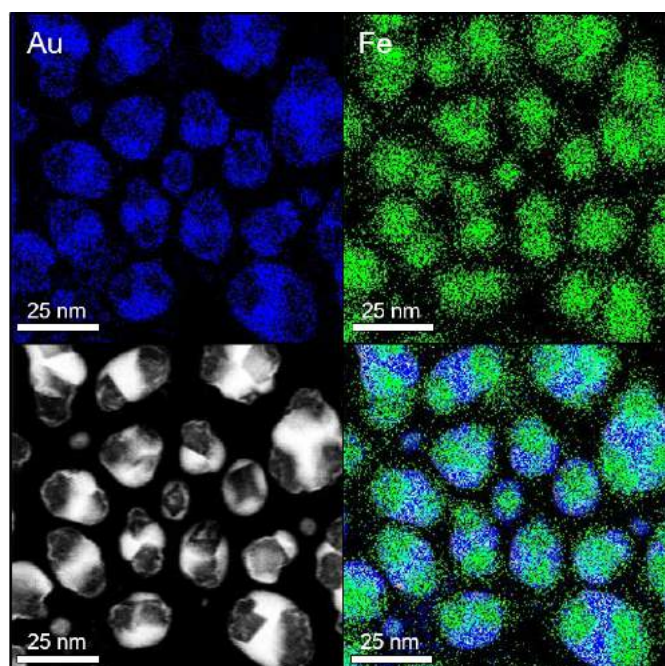


FIGURE 4.16 – Analyses EDX de la distribution chimique de l'or et du fer au sein des nanoparticules  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$ . En haut : carte élémentaire de l'or et du fer ; En bas : image STEM-HAADF et la carte chimique correspondante.

La figure 4.16 représente une image STEM-HAADF de l'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$  ainsi que les cartographies EDX du fer et de l'or associées et leur superposition. Ces images confirment la coalescence de la coquille d'or dans certains cas. En effet, pour certaines nanoparticules, plusieurs coeurs de fer (deux ou trois) partagent leur coquille d'or. L'or joue le rôle de ciment entre plusieurs coeurs de fer et on peut remarquer que dans ce cas-là, le fer se retrouve en général aux extrémités de la nanoparticule et la majorité de l'or au centre. Cependant, les coeurs de fer sont toujours entièrement recouverts d'or, même si c'est une couche très fine.

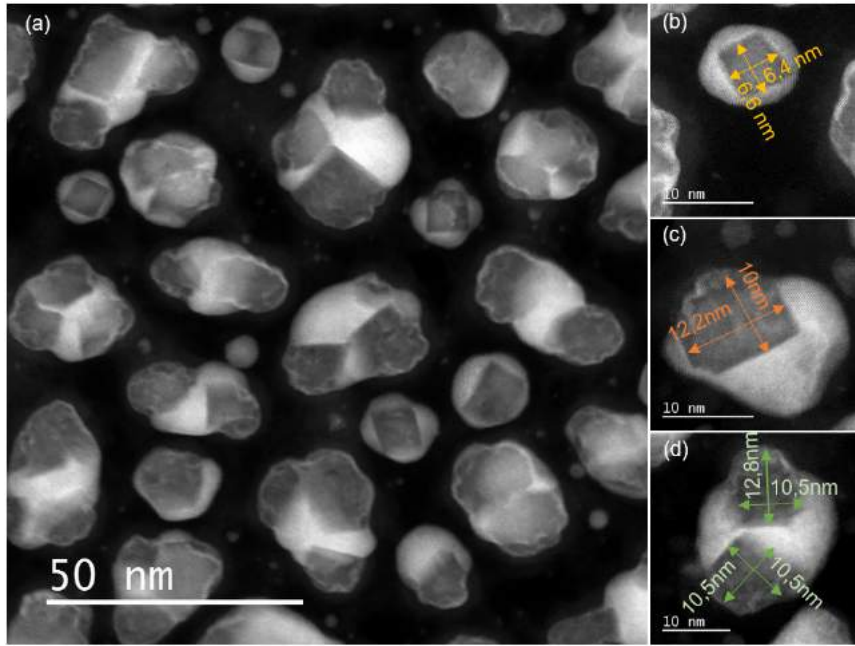


FIGURE 4.17 – (a) Images de microscopie électronique en mode STEM-HAADF de l'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$ . (b) Agrandissement sur certaines nanoparticules.

Sur l'image STEM-HAADF montrée figure 4.17, il est possible d'observer trois catégories de nanoparticules. La première catégorie regroupe les nanoparticules "symétriques" (figure 4.17 (b)), avec des pyramides d'or de même hauteur sur chaque face du cube. L'image HREM présentée figure 4.18 montre que la morphologie ainsi que la structure sont les mêmes que celles observées précédemment. La deuxième catégorie regroupe les nanoparticules "asymétriques" ou Janus (figure 4.17 (c)), avec deux grosses pyramides d'or développées sur deux faces adjacentes du cube. On peut imaginer que les nanoparticules "asymétriques" sont des nanoparticules qui n'ont pas fini d'évoluer vers la morphologie d'équilibre que l'on connaît, elles représenteraient donc peut-être une morphologie intermédiaire, présente avant la morphologie d'équilibre. Et la dernière catégorie regroupe les nanoparticules multi-cœurs (figure 4.17 (d)). De façon assez remarquable, il semble que les plus grosses nanoparticules ne sont pas constituées d'un seul gros cœur de fer résultant de la coalescence de plusieurs nanoparticules de fer. Au contraire, les nanoparticules de fer sont assemblées dans une même nanoparticule au travers d'une couche d'or agissant comme ciment entre les différents cœurs. On remarque que pour les nanoparticules "symétriques" et "asymétriques",

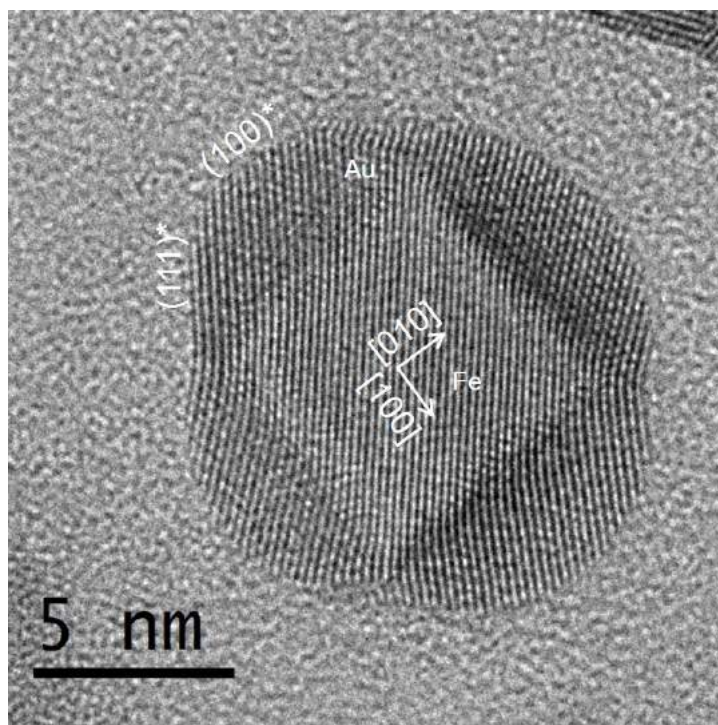


FIGURE 4.18 – Image de microscopie électronique haute résolution d’une nanoparticule  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$ . Les plans notés avec un astérisque correspondent à la structure de l’or.

la taille du coeur de fer est toujours la même en fonction de la catégorie. En effet, toutes les nanoparticules "symétriques" ont un coeur de fer cubique avec une largeur d’environ 6 à 8 nm, plus petit que celui des nanoparticules "asymétriques" qui est d’environ 10-12 nm. La figure 4.19 représente un schéma de ces trois catégories de nanoparticule.

Concernant l’interface Fe/Au, lorsque la coquille d’or est épaisse et forme des pyramides on observe toujours une interface Fe(100)/Au(100). Cependant, lorsque la coquille d’or est très fine, il est possible d’observer des interfaces très rugueuses. Ces festons peuvent provenir de l’instabilité de la nanoparticule sous le faisceau d’électron qui commencerait à se détruire lorsque la coquille est très fine. Une autre hypothèse serait la coalescence de clusters de fer à cet endroit.

Conformément à ce qui avait été observé dans la partie 4.2, il est intéressant de remarquer la présence d’une orientation préférentielle dans cet échantillon. En effet, lorsqu’on observe un coeur cubique avec des faces bien droites, cela signifie que le



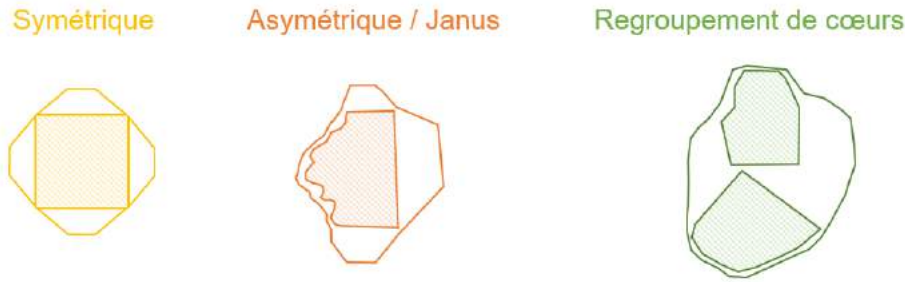


FIGURE 4.19 – Schéma représentant les trois catégories de nanoparticules observées dans l'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$

coeur est orienté de façon à avoir une de ses faces parallèles au substrat. Dans cet échantillon, la proportion de nanoparticules qui sont dans ce cas est de 57%. Ce pourcentage est important dans le cas d'une orientation de nanoparticules, si les coeurs étaient orientés aléatoirement, nous n'aurions jamais un tel pourcentage (le pourcentage serait plutôt de l'ordre de 20%). Cette orientation préférentielle pourrait être causée par la présence de l'or à l'interface avec le substrat. En effet, nous avons vu dans la partie 4.1.2 que l'insertion de l'or entre le substrat et le fer était favorable, cette configuration privilégie donc la création d'interface  $\text{Fe}(100)/\text{Au}(100)$  de basse énergie, et le fer formerait bien une face  $(100)_{\text{Fe}}$  parallèle au substrat.

Finalement, on remarque que la morphologie du coeur de fer est complètement différente avec ou sans la présence d'or. Lorsqu'il n'y a pas d'or dans l'échantillon, la morphologie du fer est plutôt arrondie tandis qu'avec la présence d'or, le fer adopte clairement une morphologie cubique.

Nous venons de voir qu'en augmentant la taille de nos nanoparticules, plusieurs catégories de nanoparticules sont alors présentes. Nous retrouvons la morphologie observée pour les nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  seulement pour une taille de coeur de fer bien précise (environ 6-8 nm). Pour une taille de coeur de fer plus grande, nous pouvons observer d'autres morphologies telles que la morphologie "asymétrique" ou multi-coeurs. La morphologie des nanoparticules dépend donc de la taille de ces dernières.

## 4.4 Modification du mode de croissance

Le substrat de NaCl est très peu cher, peu fragile et donc assez pratique. Cependant il comporte aussi quelques inconvénients. C'est un substrat qui n'a pas toujours une surface homogène, les échantillons sont clivés ce qui peut induire des marches à la surface et être un frein à la bonne diffusion des atomes. De plus, l'utilisation d'un substrat de NaCl implique une étape supplémentaire de préparation pour pouvoir observer les échantillons en microscopie électronique. Cette étape est délicate et peut induire des artefacts dans nos échantillons. En effet, lors de cette étape, le film qui enrobe les nanoparticules en suspension à la surface de l'eau est repêché avec une grille de microscopie. De ce fait, l'échantillon peut être contaminé, ou le film de nanoparticules (étant très fragile) peut se briser ou se replier sur lui-même lors du repêchage. De plus, nous ne connaissons pas l'effet de l'eau sur les nanoparticules.

Afin d'éviter cette étape de préparation, nous avons réalisé des synthèses en utilisant directement une grille de microscopie comme substrat. Les grilles utilisées sont des grilles de nickel (pour pouvoir résister aux températures élevées) avec un film de silice déjà présent dans les carreaux de la grille. Un schéma de ces grilles est représenté figure 4.20.

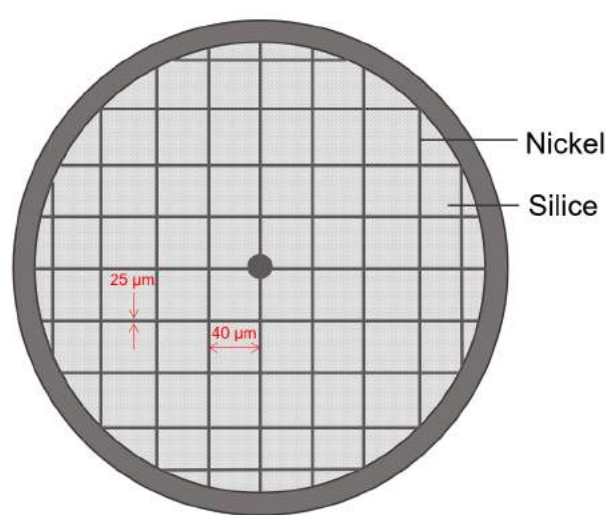


FIGURE 4.20 – Schéma d'une grille de microscopie électronique utilisée comme substrat pour la synthèse de nanoparticule Fe@Au.

La figure 4.21 représente une image de microscopie électronique en transmission de

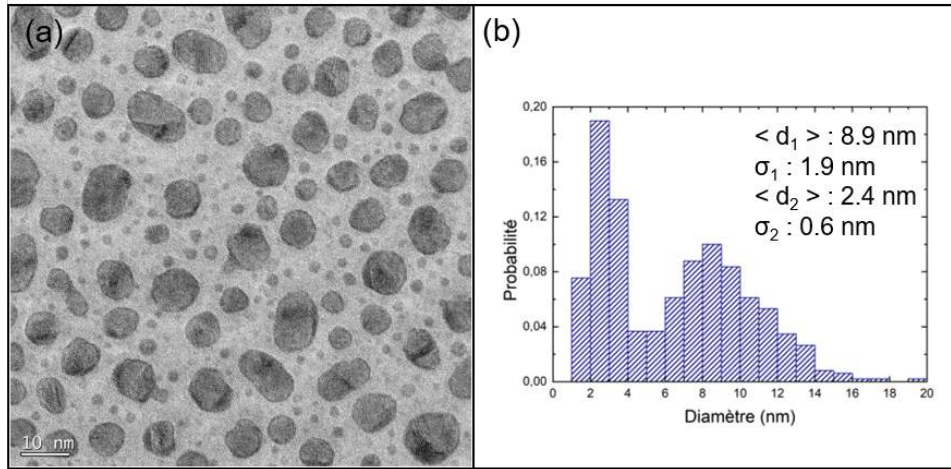


FIGURE 4.21 – Synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  réalisées sur une grille de microscopie.

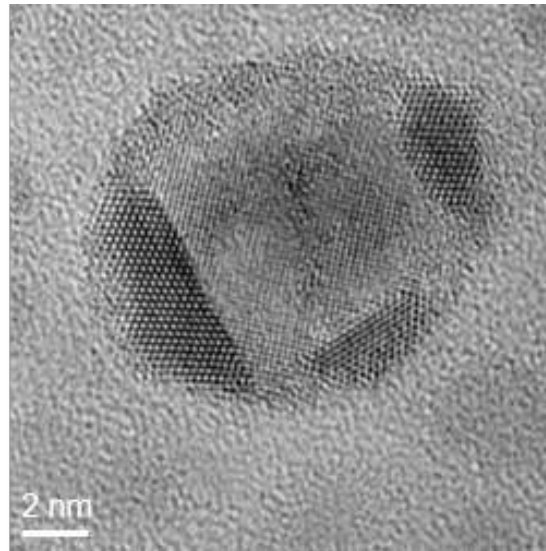


FIGURE 4.22 – Images de microscopie électronique en mode haute résolution de la synthèse de nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  réalisées sur une grille de microscopie.

la synthèse d'un échantillon  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  réalisée avec une grille de microscopie comme substrat, les autres conditions restent celles utilisées habituellement. La distribution en taille de cet échantillon est bimodale avec une première population de nanoparticules de diamètre moyen d'environ 8.9 nm et d'écart-type de 1.9 nm, et une deuxième population de diamètre moyen d'environ 2.4 nm et d'écart-type de 0.6 nm. Il y a pro-

blement dans cet échantillon une compétition entre la nucléation et la croissance, donnant lieu à ces deux populations de nanoparticules. La figure 4.22 représente une image de microscopie électronique en mode haute résolution d'une nanoparticule représentative de cet échantillon. Cette-dernière fait partie des nanoparticules ayant un diamètre moyen d'environ 8.9 nm. La morphologie est similaire à celle observée dans les synthèses sur un substrat de sel. Le cœur de fer possède des facettes (100), cependant la coquille d'or forme des pyramides un peu plus arrondies. Cette différence peut provenir de la destruction de la nanoparticule sous le faisceau électronique ou bien de la synthèse.

Même si la morphologie des plus grosses nanoparticules présentes dans cet échantillon est similaire à celle observée sur sel, la présence de petites nanoparticules nous amène à penser que les conditions de synthèses ne sont pas optimisées pour ce substrat. En effet, la grille de microscopie et la pastille de sel n'ont pas la même conductivité thermique, ni la même épaisseur. De plus, la grille de microscopie est composée d'un quadrillage de nickel avec de la silice dans les carreaux, ce qui complexifie encore plus la conduction de la chaleur. Il est très compliqué de connaître la température exacte à la surface du substrat au moment du dépôt, et ce pour les deux substrats. La température à la surface de la grille est probablement trop élevée, ce qui induit la création de sites de nucléation même pendant l'étape de croissance. Afin de supprimer les petites nanoparticules dans nos échantillons, il est nécessaire de réaliser une nouvelle étude en température des synthèses utilisant la grille de microscopie comme substrat.

### 4.4.1 Étude en température

Les résultats des synthèses de quatre échantillons  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  sur une grille de microscopie pour différentes température sont montrés figure 4.23 : 600°C (figure 4.23 (a)), 500°C (figure 4.23 (b)), 400°C (figure 4.23 (c)) et 350°C (figure 4.23 (d)). Les autres conditions de synthèse restent les mêmes. Les synthèses à 600°C, 500°C et 400°C montrent une distribution bimodale. L'échantillon synthétisé à 350°C montre une distribution monodisperse, cependant les nanoparticules ne sont pas bien formées. On observe des nanoparticules qui ressemblent plutôt à des îlots avec une forme un peu étalée. Ces dernières ne sont pas assez démouillées, les atomes n'ont pas eu assez d'énergie pour

diffuser suffisamment. Ce constat est également valable pour l'échantillon à 400°C dans lequel les nanoparticules sont également un peu étalées.

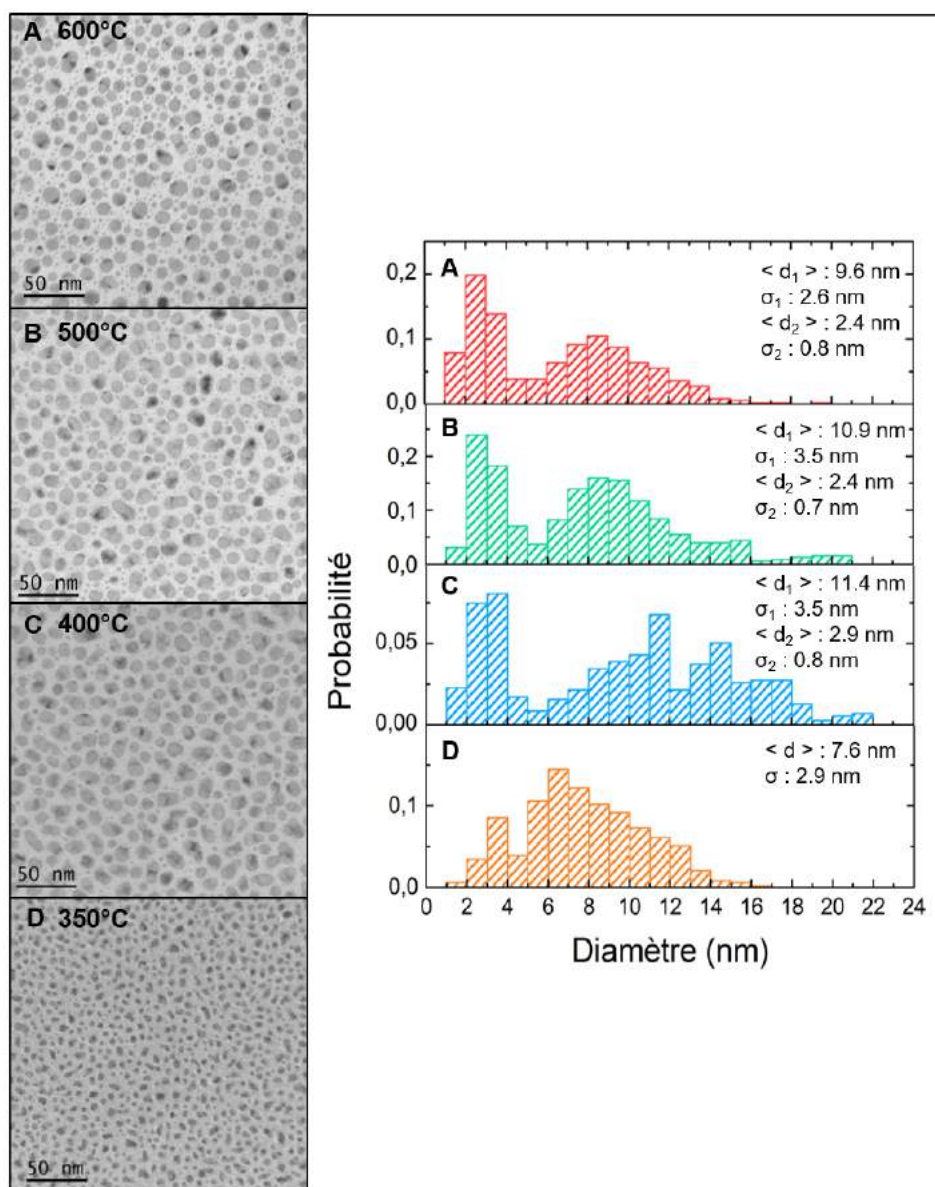


FIGURE 4.23 – Synthèses de nanoparticules Fe<sub>2</sub>Au<sub>1</sub> réalisées sur une grille de microscopie pour différentes températures. (A) 600°C; (B) 500°C; (C) 400°C; (D) 350°C

Dans l'étude de température que nous venons de voir, soit la température est trop élevée et les échantillons comportent des petites nanoparticules en plus de celles ob-

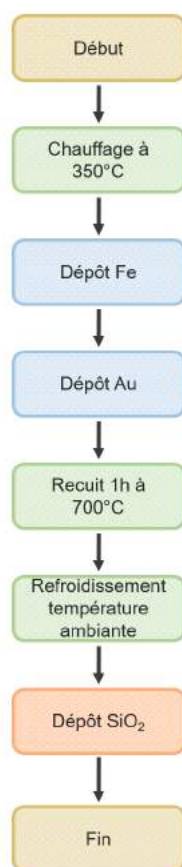


FIGURE 4.24 – Récapitulatif des étapes présentes pour la synthèse de nanoparticules Fe@Au en utilisant la grille de microscopie comme substrat.

tenues habituellement, soit la température n'est pas assez élevée et les nanoparticules ne sont pas assez démouillées et donc n'atteignent pas la morphologie recherchée.

Afin de pallier à ce problème, nous avons décidé de réaliser une synthèse en deux étapes avec un dépôt à 350°C afin d'amorcer la croissance, suivi d'un recuit pendant une heure à 700°C pour permettre aux nanoparticules présentes d'évoluer vers la bonne morphologie.

La figure 4.24 récapitule les étapes présentes pour une synthèse sur grille de microscopie avec un recuit. Notons qu'il n'y a pas de dépôt de silice avant le dépôt de fer car les grilles de microscopie comportent déjà un film de silice dans leurs carreaux.

La figure 4.25 compare deux synthèses Fe<sub>2</sub>Au<sub>1</sub> sur grille de microscopie à 350°C, l'une est réalisée sans recuit (figure 4.25 (a)) - synthèse présentée dans l'étude de tem-



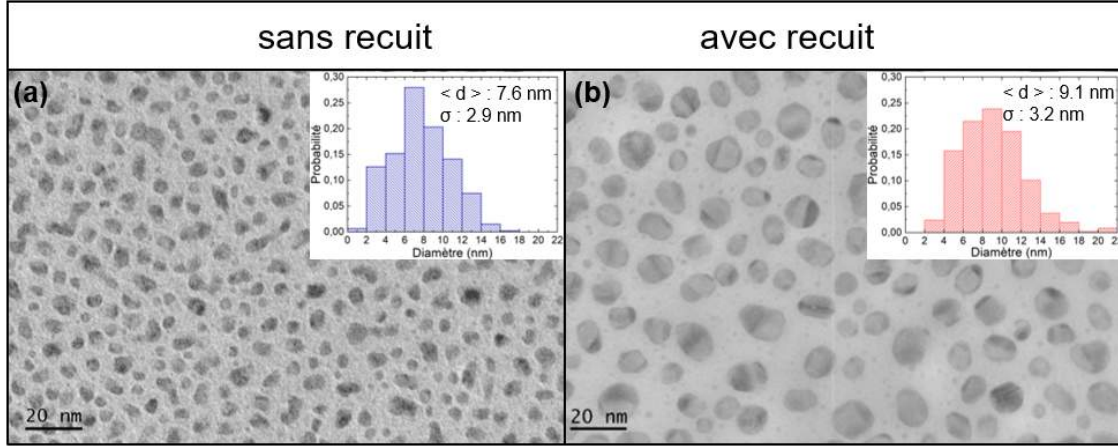


FIGURE 4.25 – Synthèses de nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  réalisées à  $350^\circ\text{C}$  sans recuit (a), et à  $350^\circ\text{C}$  avec un recuit de 1h à  $700^\circ\text{C}$  (b).

pérature) et l'autre avec un recuit d'une heure à  $700^\circ\text{C}$  (figure 4.25 (b)). Les deux échantillons ont une distribution monodisperse avec des tailles moyennes des nanoparticules de 7.6 nm et 9.1 nm et un écart-type de 2.9 nm et 3.2 nm pour les échantillons sans recuit et avec recuit respectivement. Les nanoparticules issues de la synthèse avec recuit ont donc un diamètre moyen légèrement plus grand que celles issues de la synthèse sans recuit.

Une image de microscopie électronique en mode haute résolution d'une nanoparticule issue de la synthèse avec recuit est présentée figure 4.26.

Encore une fois on retrouve des nanoparticules cœur-coquille avec une morphologie et une structure très similaire à celle observée précédemment. La morphologie obtenue est constituée d'un cœur de fer parallélépipédique et des pyramides d'or tronquées tout autour. La coquille d'or est dans ce cas asymétrique avec une pyramide plus développée que les autres.

Grâce à cette synthèse en deux étapes, les atomes des nanoparticules déjà formées ont assez d'énergie pour ensuite diffuser à la surface de la nanoparticule pour se réarranger et adopter leur morphologie finale. Cela permet de dissocier l'étape de nucléation et de croissance. Par rapport à la synthèse sur sel qui utilisait uniquement une croissance 3D Volmer-Weber, la synthèse sur grille a recourt à un mode de croissance différent utilisant un mélange entre une croissance 3D de type Volmer-Weber et un démouillage

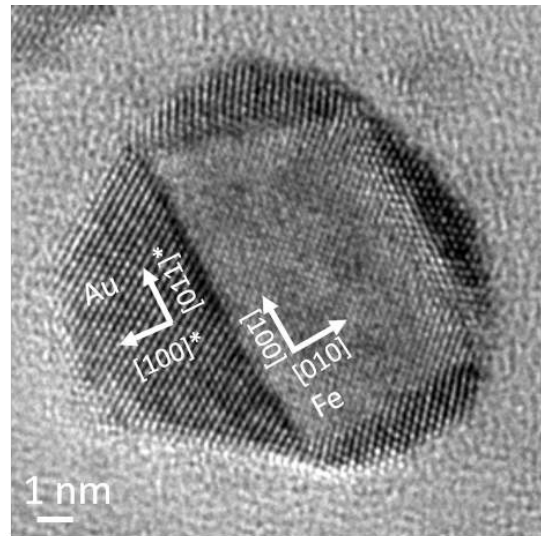


FIGURE 4.26 – Image de microscopie électronique en mode haute résolution d’une nanoparticule  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$  issue de la synthèse réalisées à  $350^\circ\text{C}$  avec un recuit de 1h à  $700^\circ\text{C}$ .

de couche mince.

Finalement, en modifiant la nature du substrat, nous avons dû modifier le mode de croissance utilisé pour la formation des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$ . Suivant ce nouveau mode de croissance, les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  présentent toujours une morphologie similaire à celle observée durant les synthèses sur sel, composée du coeur cubique de fer et des pyramides d’or tronquées tout autour. Ceci confirme que cette morphologie est une morphologie d’équilibre, indépendante du mode de croissance des nanoparticules.

Pour finir l’étude sur la morphologie des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$ , il peut être intéressant d’étudier ce qu’il se passe lorsque l’on diminue la quantité d’or, pour ce nouveau mode de croissance.



## 4.5 Rôle de l'épaisseur de la coquille d'or suivant un nouveau mode de croissance

Dans la partie 4.2, nous avons étudié le rôle de l'épaisseur de la coquille d'or sur la morphologie du coeur de fer pour des nanoparticules Fe@Au synthétisées à partir d'un mode de croissance 3D Volmer-Weber. De plus, nous venons de voir que la synthèse de nanoparticules Fe@Au combinant la croissance 3D Volmer-Weber et le démouillage de couches minces ne modifiait pas la morphologie des nanoparticules. Nous allons maintenant diminuer la quantité d'or dans nos échantillons pour observer ce qu'il se passe suivant ce nouveau mode de croissance.

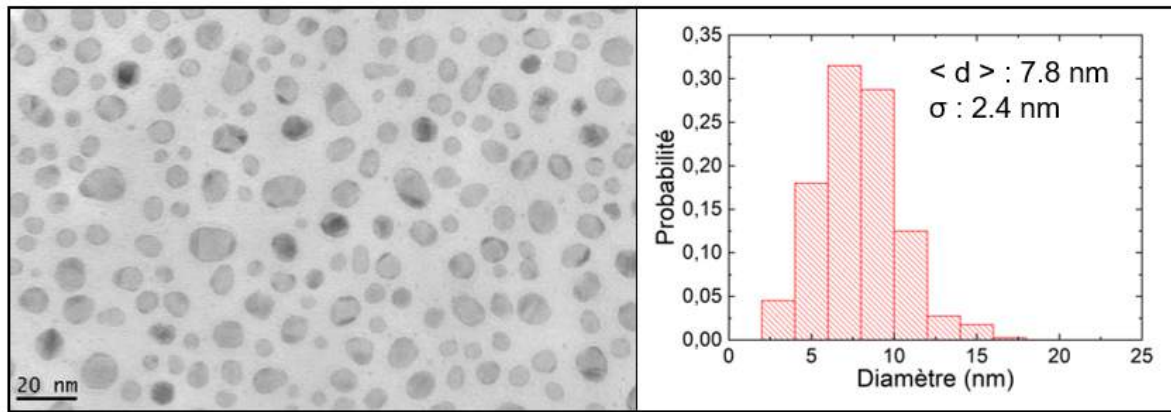


FIGURE 4.27 – Image de microscopie électronique en transmission en champ clair de l'échantillon Fe<sub>2</sub>Au<sub>0.5</sub> et sa distribution en taille.

La figure 4.27 montre l'échantillon Fe<sub>2</sub>Au<sub>0.5</sub> ainsi réalisé. Cet échantillon possède une distribution monodisperse avec un diamètre moyen de 7.8 nm et un écart-type de 2.4 nm, ce qui est inférieur au diamètre moyen de l'échantillon Fe<sub>2</sub>Au<sub>1</sub>. Ceci s'explique par le fait que la quantité de matière déposée est également inférieure. Les densités de nanoparticules dans les deux échantillons,  $4,76 \cdot 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup> et  $5,52 \cdot 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup> pour respectivement les échantillons Fe<sub>2</sub>Au<sub>1</sub> et Fe<sub>2</sub>Au<sub>0.5</sub>, ne varient pas beaucoup avec l'épaisseur d'or.

Afin d'avoir plus d'informations sur la morphologie des nanoparticules, nous pouvons regarder l'image de microscopie électronique en mode haute résolution représentée figure 4.28. Les nanoparticules Fe<sub>2</sub>Au<sub>0.5</sub> présentent une structure coeur-coquille avec

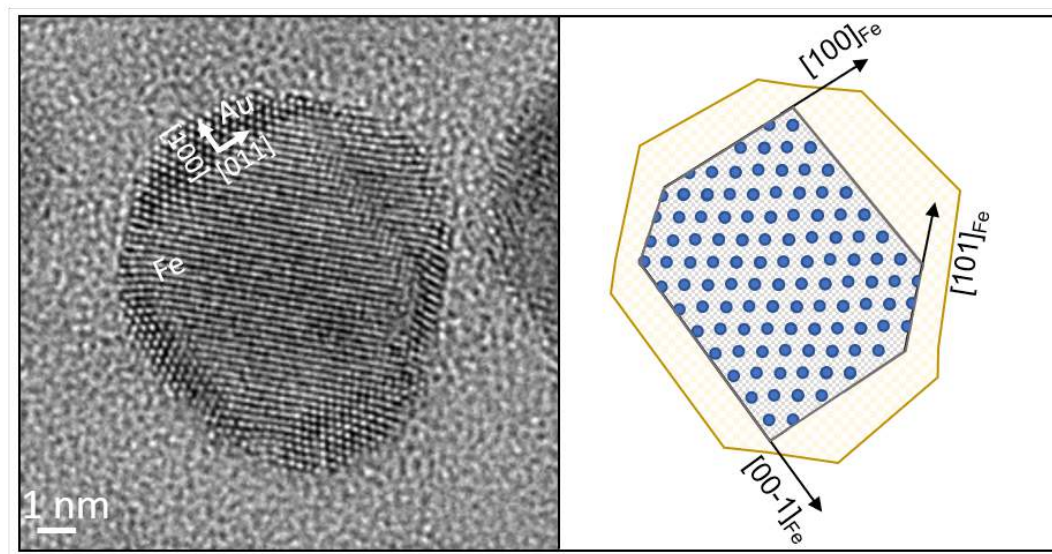


FIGURE 4.28 – Images de microscopie électronique en mode haute résolution de l'échantillon  $\text{Fe}_2\text{Au}_{0.5}$ .

un coeur de fer composé de facettes  $(100)_{\text{Fe}}$  et  $(110)_{\text{Fe}}$  se rapprochant donc de la morphologie de Wulff du fer. La coquille d'or est composée de pyramides tronquées sur les facettes  $(100)$  du fer, et de fines couches (2 ou 3 monocouches d'or) sur les facettes  $(110)$  du fer.

Lorsqu'on diminue la quantité d'or, la morphologie du coeur de fer change. En effet, pour des nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{Au}_1$ , le coeur de fer est cubique et se compose uniquement de facettes  $(100)_{\text{Fe}}$ . Tandis que pour des nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{Au}_{0.5}$ , le coeur de fer possède en plus des petites facettes  $(110)_{\text{Fe}}$  ce qui lui donne une morphologie plus proche de la morphologie de Wulff du fer.

On observe quelques différences avec la conclusion faite dans la partie 4.2, pour une faible quantité d'or (rapport fer/or de 2), la coquille est plus épaisse dans les synthèses sur grille que sur sel. Les facettes  $(100)$  du fer sont plus grandes mais il n'y a toujours pas assez d'or pour former des cubes complets.

Afin de compléter cette étude sur la croissance des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$ , certaines de leurs propriétés physiques ont été testées, et les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

## 4.6 Propriétés physiques des nanoparticules Fe@Au

Après avoir étudié l'influence de différents paramètres sur le mécanisme de croissance des nanoparticules Fe@Au, ces dernières ont été caractérisées par différentes méthodes afin d'avoir des informations supplémentaires sur leurs propriétés physiques. En effet, le fer est un matériau possédant de bonnes propriétés magnétiques et l'or de bonnes propriétés optiques. De plus, les propriétés physiques des nanoparticules Fe@Au synthétisées par pulvérisation cathodique n'ayant jamais été étudiées, il peut être intéressant de voir si la combinaison des deux éléments permet de conserver ou bien d'améliorer les propriétés de l'or et du fer. Il faut noter qu'il n'est pas simple d'effectuer des mesures physiques sur ces échantillons car la faible densité et la petite taille des nanoparticules ne permet pas d'obtenir un signal très important. Il a donc été nécessaire de changer la nature du substrat ou l'architecture des échantillons pour pouvoir les manipuler et les utiliser dans toutes les expériences qui seront présentées. Les propriétés magnétiques des nanoparticules Fe@Au ont été étudiées en réalisant un cycle d'hystérésis et des mesures magnétiques Zero Field Cooled/Field Cooled (ZFC/FC), ainsi que des mesures de rotation Faraday. Les mesures magnétiques (ZFC/FC) présentées ont été réalisées par Pr. Marc Respaud (CEMES), les mesures de rotation Faraday ont été réalisées en collaboration avec Dr. Luat T. Vuong lors d'un séjour de 1 mois que j'ai effectué à l'UCR (University of California, Riverside) en Novembre 2018. Ce séjour a également permis de débiter une collaboration avec Dr. K. Leslie Abdul-Aziz, avec qui nous avons étudié les propriétés catalytiques des nanoparticules Fe@Au, un des exemples d'application de ces nanoparticules.

### 4.6.1 Propriétés magnétiques des nanoparticules Fe@Au

Afin de déterminer l'influence de l'or sur les propriétés magnétiques du fer, un échantillon  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  synthétisé sur du quartz à  $600^\circ\text{C}$  avec de l'alumine a été comparé à un échantillon de nanoparticules de fer seul ( $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ ), synthétisé dans les mêmes conditions. Pour avoir un meilleur signal magnétique, nous avons réalisé deux couches de nanoparticules séparées de 10 nm d'alumine (figure 4.29). La figure 4.30 (a) montre le cycle d'hystérésis obtenu à 2.5K et 300 K, champ magnétique appliqué le long du substrat.

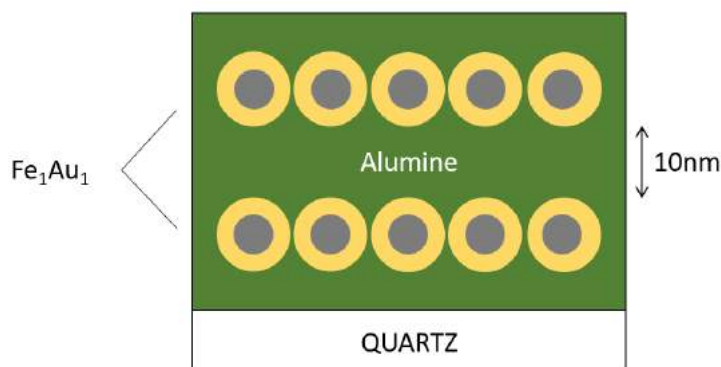


FIGURE 4.29 – Représentation de l'échantillon sur lequel les mesures magnétiques ont été réalisées : deux couches de nanoparticules Fe@Au enrobées dans de l'alumine.

On peut voir que les nanoparticules sont ferromagnétiques, comme attendu. Pour les deux systèmes, les cycles d'hystérésis ne dépendent pas de l'histoire magnétique, ni après un refroidissement sans champ magnétique appliqué (ZFC), ni après un refroidissement avec champ magnétique appliqué de 6 T (FC) à partir de 390 K jusqu'à 2.5 K. Ceci est une preuve indirecte du caractère métallique des nanoparticules. En effet, si ces dernières avaient été oxydées, leur cycle d'hystérésis aurait été décalé à cause du phénomène de "décalage d'échange" [164].

On peut remarquer également que l'ajout d'or rend le cycle d'hystérésis plus carré. A 2.5 K, le rapport de l'aimantation rémanente et à saturation augmente jusqu'à 0.6 pour  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ , tandis que pour  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ , le rapport augmente jusqu'à 0.26. Le champ coercitif est respectivement de 47.5 et 64 mT pour  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  et  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ . En augmentant la température, on remarque un comportement superparamagnétique dans les deux cas, au-delà de 100K. Ce comportement est confirmé grâce à la mesure de l'aimantation en fonction de la température en suivant un cycle de refroidissement sans champ (ZFC) - refroidissement avec champ (FC) pour un champ magnétique appliqué dans le plan de 20 mT (Figure 4.30 (b)). La température de blocage  $T_B$ , qui correspond au maximum de la courbe ZFC, vaut environ 90 et 100K pour respectivement  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  et  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ . L'aimantation des nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$  est plus grande que celle des nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_0$ , en accord avec les cycles d'hystérésis.

Ces mesures permettent de conclure que la présence de l'or permet une meilleure

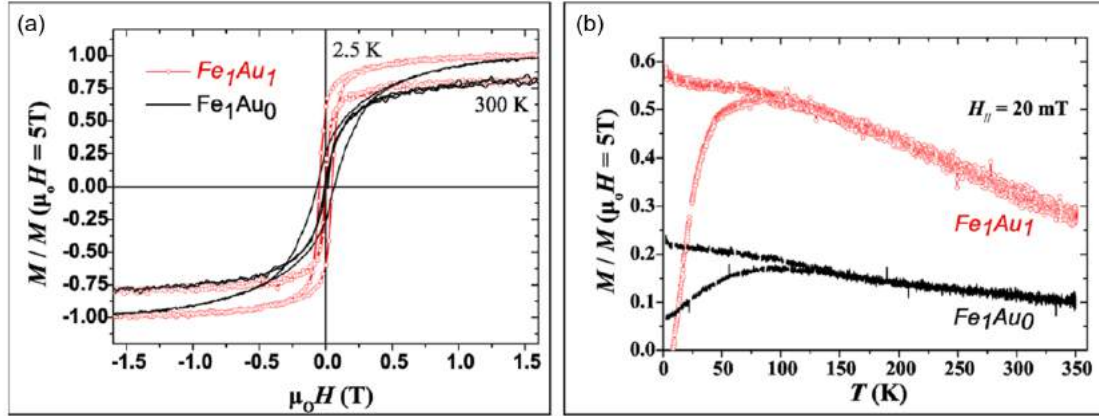


FIGURE 4.30 – Propriétés magnétiques des nanoparticules Fe<sub>1</sub>Au<sub>1</sub> et Fe<sub>1</sub>Au<sub>0</sub> : (a) courbe d’hystérésis  $M(H)$  réalisée à 2.5 et 300 K après un FC sous 6 T à partir de 390 K. (b) Mesures magnétiques ZFC/FC pour un champ magnétique appliqué dans le plan de 20 mT.

définition de l’axe de facile aimantation dans le plan des nanoparticules. Ceci est probablement dû à la morphologie des nanoparticules ainsi qu’à leur configuration cristalline. La morphologie cubique qui affiche des facettes bien définies (100) du fer dans l’échantillon Fe<sub>1</sub>Au<sub>1</sub> renforce l’axe de facile aimantation dans le plan. Cependant, une étude magnétique plus poussée est nécessaire pour réellement discuter de l’influence de la coquille d’or sur l’énergie d’anisotropie magnétique des nanoparticules.

#### - Mesures de rotation Faraday

Lors de mon séjour aux États-Unis, nous avons effectué des mesures de rotation Faraday afin d’obtenir des informations supplémentaires sur l’aimantation des nanoparticules Fe@Au. L’effet Faraday décrit l’interaction entre la lumière et un matériau magnétique. La polarisation de la lumière subit une rotation proportionnelle à la composante du champ magnétique sur la direction de propagation de la lumière [165]. Lorsque qu’une onde électromagnétique polarisée linéairement se propage dans un matériau avec une direction parallèle à l’aimantation, la polarisation de la lumière incidente subit alors une rotation  $\theta_F$  proportionnelle au champ magnétique produit par le matériau :

$$\theta_F = V.B.d \quad (4.1)$$

Avec  $V$  la constante de Verdet du matériau considéré (cette constante varie avec la longueur d'onde incidente et la température),  $B$  le champ magnétique et  $d$  la distance traversée dans l'échantillon. La figure 4.31 montre un schéma de l'effet Faraday.

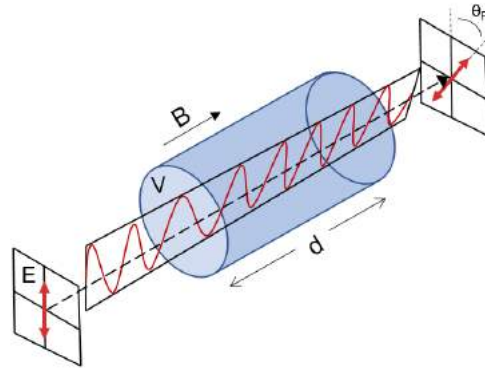


FIGURE 4.31 – Schéma de l'effet Faraday

L'échantillon utilisé pour cette caractérisation est composé d'une couche de nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ , enrobée dans de la silice déposée sur un substrat de quartz de 0.6 cm de côté. Un laser avec une longueur d'onde de 530 nm polarisé linéairement est envoyé sur l'échantillon le long du substrat.

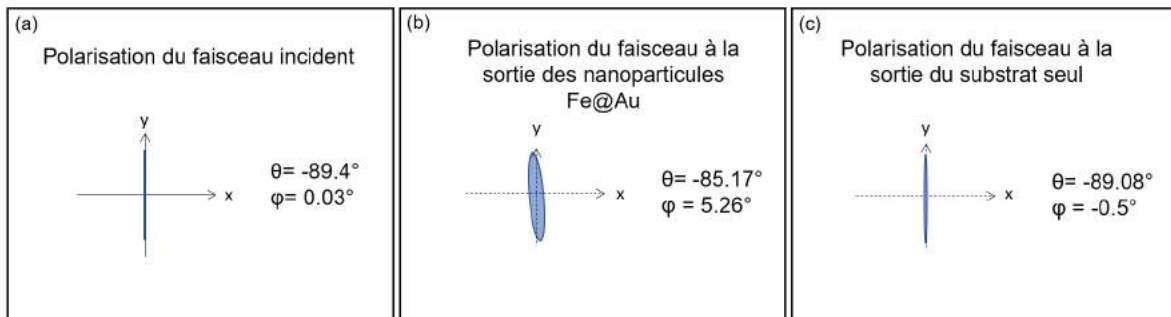


FIGURE 4.32 – Effet faraday : angle de polarisation par rapport à l'axe  $x$  et déphasage (a) du faisceau incident ; (b) du faisceau après avoir traversé la couche de nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  ; (c) du faisceau après avoir traversé le substrat seul.

La figure 4.32 montre les caractéristiques du faisceau incident ainsi que celles du faisceau à la sortie de l'échantillon. On caractérise le faisceau par ses deux grandeurs  $\theta$  et  $\phi$  qui correspondent respectivement à l'angle entre le champ électrique de l'onde et l'axe x et au déphasage entre les deux composantes orthogonales du champ électrique de l'onde. Le faisceau incident (figure 4.32 (a)) a une polarisation linéaire vertical lorsqu'il arrive sur l'échantillon. En traversant l'échantillon, le faisceau subit une rotation de  $4.23^\circ$  soit  $7.05^\circ/\text{cm}$  ainsi qu'une légère augmentation du déphasage ( $5.23^\circ$ ) ce qui rend la polarisation légèrement elliptique (figure 4.32 (b)). Le substrat de quartz seul a également été testé (figure 4.32 (c)) afin d'être sûr qu'il ne participe pas à la rotation Faraday observée. On peut voir que lorsque le faisceau traverse le substrat de quartz seul, aucune rotation n'est observée, ce qui confirme le fait que ce sont les nanoparticules qui sont à l'origine de la rotation de Faraday.

D'après la relation (4.1), une rotation de la polarisation ne peut avoir lieu seulement si le vecteur d'onde de l'onde incidente est parallèle au champ magnétique de l'échantillon. D'après la configuration du système, la rotation de  $7.05^\circ/\text{cm}$  de la polarisation du faisceau incident permet d'indiquer que l'échantillon possède une aimantation dans le plan, ce qui est en accord avec les mesures ZFC/FC montrées ci-dessus.

#### 4.6.2 Activité catalytique des nanoparticules Fe@Au

Des nanoparticules Fe@Au synthétisées par pulvérisation cathodique sur un substrat de quartz et enrobées dans du  $\text{SiO}_2$  sont testées ici comme catalyseurs dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol en présence de  $\text{NaBH}_4$  qui joue le rôle d'agent réducteur en milieu aqueux. En effet, il a été montré que le 4-nitrophénol a une forte affinité avec les surfaces de l'or, de ce fait les nanoparticules d'or sont couramment utilisées comme catalyseurs pour ce type de réaction. Les nanoparticules Fe@Au que nous avons synthétisées présentent des facettes d'or dont l'orientation cristalline est contrôlée et donc optimisée pour les réactions catalytiques. De plus la taille des nanoparticules, et par conséquent la surface accessible pour les interactions avec le milieu extérieur, est également contrôlée. La présence du coeur de fer dans les nanoparticules Fe@Au permettrait aussi, grâce à ses propriétés magnétiques, une extraction simple et écologique du catalyseur à l'aide d'un aimant ainsi que la réutilisation des nanoparticules pour d'autres réactions. C'est pour ces raisons que les



nanoparticules Fe@Au sont des candidats intéressants pour jouer le rôle de catalyseur dans cette réaction.

L'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique de ces dernières a été étudiée en utilisant des nanoparticules ayant une taille moyenne de 6 nm ( $\text{Fe}_1\text{@Au}_1$ ) et 8 nm ( $\text{Fe}_2\text{@Au}_1$ ) (Figure 4.33).

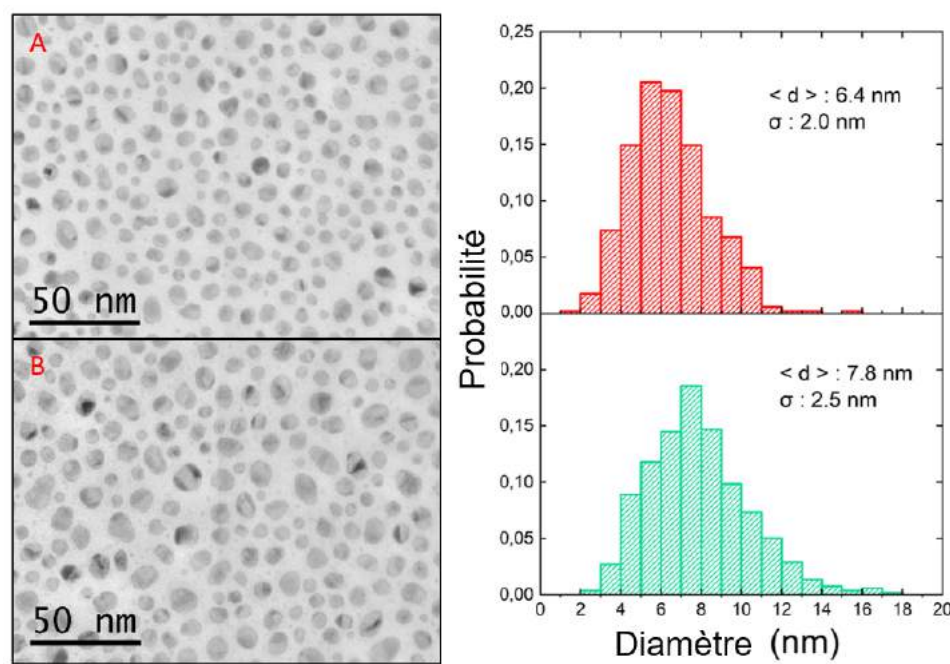


FIGURE 4.33 – Images TEM des nanoparticules utilisées pour la réaction de réduction et leur dispersion en taille. (a) l'échantillon avec une taille moyenne d'environ 6 nm et (b) l'échantillon avec une taille moyenne d'environ 8 nm.

Afin de déterminer la présence d'un composé ou d'un autre dans le milieu réactionnel, les propriétés d'absorption de ces derniers ont été utilisées. En effet, les pics d'absorption du 4-aminophénol et du 4-nitrophénol ne se situent pas au même endroit. Le 4-nitrophénol présente un pic d'absorption pour une longueur d'onde de 400 nm et le 4-aminophénol pour une longueur d'onde de 300 nm. Des spectres UV-VIS ont donc été réalisés tout au long de la réaction (figure 4.34). On peut voir dans un premier temps qu'il n'y a pas d'activité catalytique au début de la réaction (figure 4.34 (a) et (c)). Seul un pic à 400 nm est présent sur les spectres UV-VIS. Après activation de la réaction, l'intensité de la bande d'absorption du 4-nitrophénol diminue tandis que



celle du 4-aminophénol augmente, jusqu'à la disparition totale du pic du 4-nitrophénol (figure 4.34 (b) et (d)).

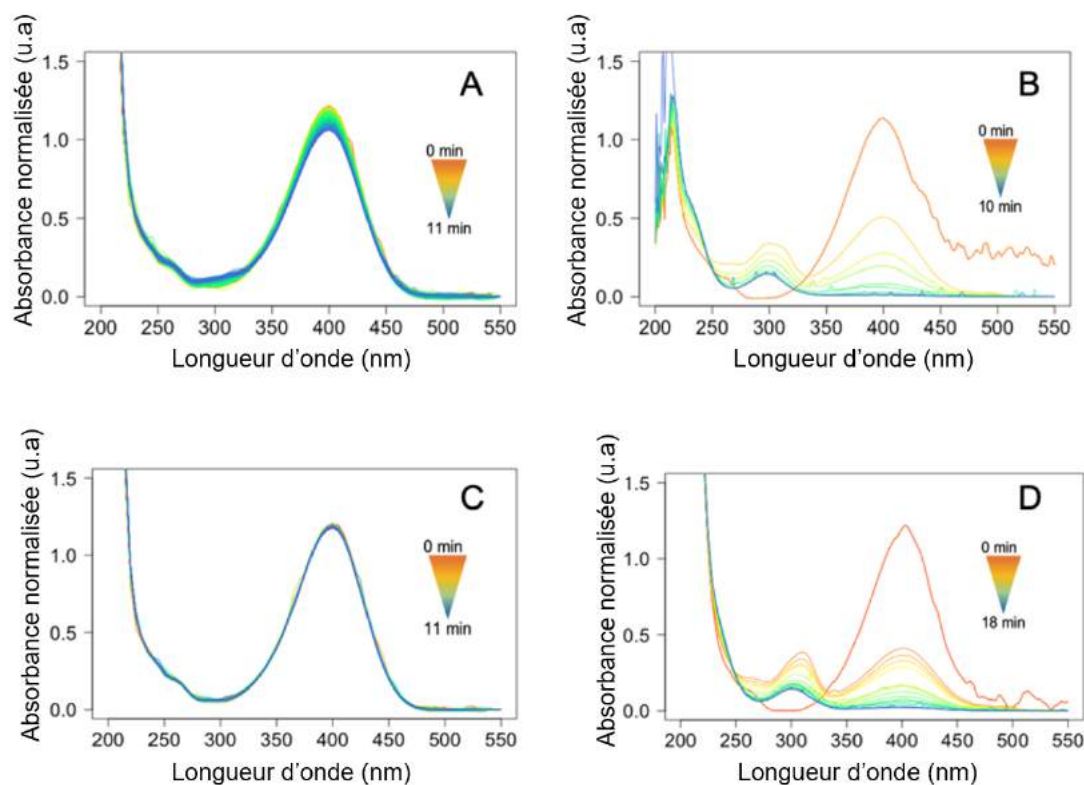


FIGURE 4.34 – Spectres UV-VIS pour la conversion du 4-nitrophénol (400nm) en 4-aminophénol (300nm). (a) Fe<sub>1</sub>@Au<sub>1</sub> au début de la réaction, avant activation (b) Après l'activation avec la conversion en 4-aminophénol (c) Fe<sub>2</sub>@Au<sub>1</sub> au début de la réaction avant l'activation (d) Après l'activation. La réaction est suivie en fonction de la couleur du spectres : elle débute par le spectre orange foncée puis passe par le jaune, le vert et finie par le bleu.

De plus, la vitesse de changement d'absorbance du milieu réactionnelle a été relevée. La réaction réalisée avec Fe<sub>1</sub>@Au<sub>1</sub> se termine en 10 min environ avec un taux de conversion de 99.6%, tandis que celle avec Fe<sub>2</sub>@Au<sub>1</sub> dure environ 18 minutes avec un taux de conversion de 98.2%.

La réutilisation des catalyseurs après leur extraction magnétique du milieu réactionnel a été étudiée en réalisant 3 réactions successives. Durant les trois réactions, les catalyseurs sont actifs mais la durée de la réaction augmente après chaque réaction. Pour

la dernière réaction, le temps pour compléter la réaction a été d'environ 29 minutes et plus de 30 min pour respectivement  $\text{Fe}_1\text{@Au}_1$  et  $\text{Fe}_2\text{@Au}_1$ . Ce rallongement de temps est causé par la forte adsorption du 4-aminophénol à la surface de l'or, qui malgré un nettoyage des catalyseurs après chaque réaction, reste en partie et empêche l'accès aux sites actifs de l'or dans les réactions suivantes.

Les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  ont donc prouvé leur efficacité dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol. De plus, il semblerait que la taille des nanoparticules ait une influence sur l'activité catalytique de ces dernières. En effet, les nanoparticules avec une dispersion en taille d'environ 6 nm montraient une meilleure activité catalytique que celles avec une dispersion en taille de 8 nm. Le taux de conversion était plus important et la durée de la réaction plus courte. La séparation du catalyseur avec le milieu réactionnel a été possible grâce aux propriétés magnétiques du fer. La réutilisation des catalyseurs est possible, mais une étape de reconstruction des facettes d'or est indispensable afin de les nettoyer complètement du 4-aminophénol chimisorbé qui bloque leurs sites actifs.

Les propriétés magnétiques des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$ , ainsi que leur rôle comme catalyseur ont été étudiés. Les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  présentent des propriétés magnétiques préservées, voir même améliorées par rapport au nanoparticules de fer pur, grâce à la présence de l'or. Les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  ont été aussi testées comme catalyseur dans une réaction de réduction, et leur efficacité a été démontrée. De plus, l'extraction de ces dernières du milieu réactionnelle a été réalisée avec succès.

## 4.7 Conclusion

Les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$  ont été synthétisées sous ultra vide par pulvérisation cathodique magnétron. Afin de comprendre les mécanismes de formation de ces dernières, plusieurs paramètres ont été modifiés dans le but d'étudier leur rôle dans la formation et la morphologie finale des nanoparticules. Dans un premier temps, les conditions de synthèse pour reproduire les nanoparticules obtenues précédemment dans l'équipe [108], composées d'un coeur de fr cubique entouré par six pyramides tronquées d'or, ont été retrouvées. Par la suite, plusieurs études sur la synthèse de ces nanoparticules ont été réalisées.

L'influence de la quantité d'or sur la morphologie du coeur de fer a été étudiée pour une quantité de fer fixe  $\text{Fe}_1\text{Au}_x$ . Cette étude a montré que l'épaisseur de la coquille d'or jouait un rôle très important sur la morphologie du coeur de fer. En effet, le coeur de fer possède une morphologie proche de celle de Wulff pour une fine coquille d'or puis, pour des coquilles d'or plus épaisses, le coeur de fer observé possède une morphologie cubique. Cette transformation est probablement liée à la minimisation d'énergie causée par la création d'interface  $\text{Fe}(100)/\text{Au}(100)$  et de surface d'or (111). On estime que la morphologie ainsi obtenue est à l'équilibre de par la forte symétrie présente.

La taille des nanoparticules a ensuite été augmentée afin d'étudier son influence sur la morphologie de ces dernières. Pour cela, un échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$  a été synthétisé. Dans un premier temps, cet échantillon a été comparé à un échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_0$ . Encore une fois, on observe également une modification de la morphologie du fer lorsque ce dernier est sans or et lorsqu'il est entouré d'or. En effet, sans or les nanoparticules de fer adoptent toujours une morphologie plutôt sphérique proche de la morphologie de Wulff du fer, tandis qu'avec de l'or, les coeurs de fer adoptent une morphologie bien facettée. L'échantillon  $\text{Fe}_3\text{Au}_2$  possède 3 catégories de nanoparticules différentes. La première catégorie regroupe les nanoparticules avec une taille de coeur d'environ 6-8 nm et montrent la morphologie d'équilibre observée pour les nanoparticules  $\text{Fe}_1\text{Au}_1$ . La seconde catégorie regroupe des nanoparticules avec une taille de coeur d'environ 10-12 nm et montrent un coeur cubique mais avec une coquille asymétrique dont deux pyramides sont plus développées que les autres. Pour finir, la troisième catégorie regroupent des nanoparticules composées de plusieurs coeurs de fer avec une taille d'environ 10-12 nm qui partagent leur coquille d'or. Ces nanoparticules sont le résultat d'une coalescence de la coquille d'or. Nous avons donc montré que la morphologie des nanoparticules dépend de la taille de ces dernières.

Pour finir, la nature du substrat a été changée ce qui a modifié les mécanismes de croissance des nanoparticules  $\text{Fe@Au}$ . La synthèse sur sel réalisée directement à  $600^\circ\text{C}$ , comporte une croissance 3D de type Volmer Weber. Tandis que la synthèse sur grille de microscopie réalisée en deux étapes avec un dépôt à  $350^\circ\text{C}$  puis un recuit de 1h à  $700^\circ$ , c'est un mélange entre une croissance 3D de type Volmer Weber et un démouillage de couche mince. Il a été montré que, après optimisation des conditions de synthèse utilisant la grille de microscopie comme substrat, les nanoparticules  $\text{Fe@Au}$

ont encore une fois un coeur de fer cubique et des pyramides tronquées d'or sur chaque face du cube. On retrouve donc la morphologie caractéristique des synthèses réalisées sur sel. Cette morphologie est donc indépendante des mécanismes de croissance utilisés, ce qui nous confirme qu'il s'agit bien d'une morphologie d'équilibre. A partir des synthèses réalisées sur une grille de microscopie, la variation de la quantité d'or sur la morphologie des nanoparticules a de nouveau été étudiée. L'étude a permis de montrer que le comportement de la morphologie du coeur de fer en fonction de la quantité d'or déposée est le même que lors des synthèses réalisées sur sel.

Ces études ont principalement montré que la morphologie particulière des nanoparticules Fe@Au obtenue précédemment [108] est une morphologie d'équilibre qui ne dépend pas de la nature du substrat et donc des mécanismes de croissance des nanoparticules, mais qui est très dépendante de la quantité d'or, autour du coeur de fer. Nous avons également observé une orientation préférentielle des coeurs de fer lorsqu'ils sont en présence d'or. En effet, un fort pourcentage de nanoparticules est orienté de sorte qu'une des faces du cube de fer soit parallèle au substrat.

Pour finir cette étude expérimentale, certaines propriétés physiques des nanoparticules ont été testées. Les propriétés magnétiques des nanoparticules de fer sont améliorées par la présence d'or, ce qui est encourageant quant à leur utilisation. Le rôle des nanoparticules Fe@Au comme catalyseur a également été testé et leur efficacité a été prouvée. Enfin, leur extraction du milieu réactionnelle a été réalisée avec succès. Afin de compléter et d'enrichir cette étude expérimentale sur la formation des nanoparticules Fe@Au et de mieux comprendre les mécanismes de transformation du coeur de fer en présence de l'or, une étude théorique a également été réalisée.

# Chapitre 5

## Résultats théoriques

La morphologie des nanoparticules Fe-Au a également été étudiée théoriquement, grâce à des simulations numériques de croissance afin de comprendre l'influence de la quantité d'or sur la morphologie finale de la nanoparticule. Le choix du potentiel inter-atomique utilisé dans les simulations est fondamental. En effet, il est important que ce dernier retranscrive le mieux possible la réalité pour que les résultats obtenus soient pertinents. Dans un système bimétallique tel que Fe-Au, les énergies de surface et d'interface sont les moteurs de la configuration et de la morphologie qu'adoptera le système. Ces énergies peuvent être estimées pour chacun des potentiels choisis. Le code de croissance utilisé dans ce chapitre est un code "maison" développé par F. Calvo (LIPhy, Grenoble), et chaque potentiel utilisé a été implémenté par nos soins dedans. Ce chapitre présente les énergies de surface et d'interface calculées pour tous les potentiels utilisés durant cette thèse, ainsi que la méthode utilisée pour les calculer. Les croissances réalisées avec chaque potentiel seront ensuite présentées et leur efficacité sera discutée. Pour finir, une croissance réalisée sur le système FeAg sera également présentée afin de comparer ce système au système FeAu.

### 5.1 Calcul des énergies de surface et d'interface

Pour chaque potentiel interatomique utilisé dans les simulations numériques réalisées dans le cadre de cette thèse, les énergies de surface du fer  $\gamma_{Fe}^{100}$ ,  $\gamma_{Fe}^{110}$  et de l'or  $\gamma_{Au}^{100}$ ,  $\gamma_{Au}^{111}$  ainsi que les énergies d'interface entre le fer et l'or  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$ ,  $\gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)}$ ,

$\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$  ont été calculées dans le but de vérifier la pertinence des potentiels. En effet, comme expliqué dans la partie 3.5, pour que les potentiels se rapprochent le plus possible de la réalité physique, les énergies de surface et d'interface du système doivent être en accord avec celles obtenues expérimentalement et surtout la hiérarchie doit être conservée. Certaines valeurs d'énergie n'existent pas expérimentalement, dans ce cas nous nous basons sur données calculées en DFT. Bien que l'interface  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$  n'existe pas expérimentalement, nous l'avons observée dans certaines croissances qui seront détaillées dans la partie 5.2, c'est pourquoi nous l'avons considérée dans les calculs d'interface. Cette partie présente la technique qui a été utilisée pour calculer les énergies de surface et d'interface ainsi que les résultats obtenus pour chaque potentiel utilisé.

### 5.1.1 Calcul des paramètres de maille

Pour calculer les énergies de surface et d'interface, il faut dans un premier temps construire les matériaux massifs et les slabs de fer et d'or qui seront utilisés comme structures de base dans les calculs. Pour ce faire, nous avons besoin de connaître la structure cristalline des deux métaux ainsi que leur paramètre de maille. Le choix de la structure cristalline de l'or et du fer se fait en accord avec les observations expérimentales [108], le fer aura une structure bcc et l'or fcc. Concernant le paramètre de maille, il dépend du potentiel utilisé. Il faut trouver pour chaque potentiel celui qui donnera l'énergie de cohésion la plus faible.

A partir d'un matériau massif de fer (ou d'or), on effectue une relaxation de la structure par la méthode du gradient conjugué et ce pour différentes valeurs du paramètre de maille. Les structures utilisées sont représentées figure 5.1. Le matériau massif du fer comporte 2000 atomes et celui de l'or 2048 atomes. Des conditions périodiques sont appliquées suivant les directions x, y et z.

On balaye le paramètre de maille en se basant sur la valeur expérimentale pour commencer, puis en traçant l'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille, on obtient une parabole dont le minimum a pour coordonnées le paramètre de maille et l'énergie de cohésion associée. La figure 5.2 illustre un exemple de parabole obtenue pour le calcul du paramètre de maille avec le potentiel GUPTA [106].

A partir des points obtenus, on effectue une régression polynomiale afin d'obtenir

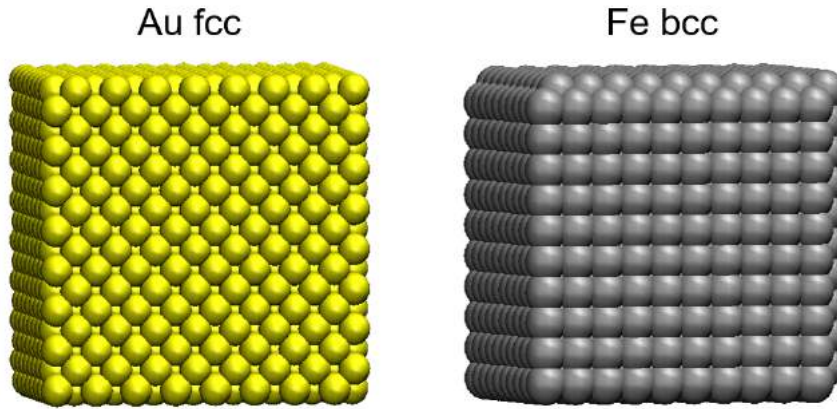


FIGURE 5.1 – Structures de base utilisées pour le calcul de l'énergie de cohésion du fer et de l'or

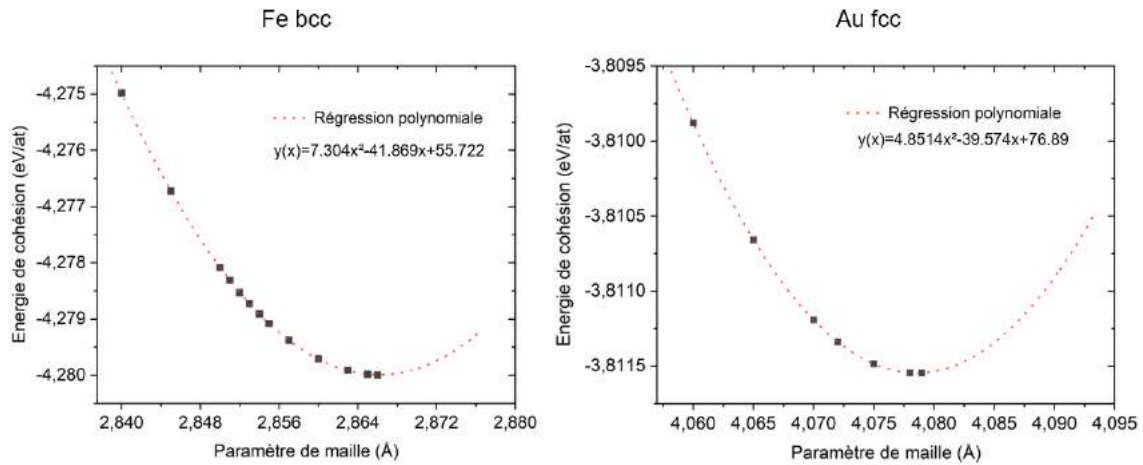


FIGURE 5.2 – Énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille des matériaux massifs Fe et Au pour le potentiel GUPTA [106]

l'équation mathématique de la parabole et de calculer précisément le paramètre de maille ainsi que l'énergie de cohésion associée. Par exemple, dans le cas qu'illustre la figure 5.2 (gauche), l'équation de la parabole du fer est  $y = 7.304x^2 - 41.869x + 55.722$ . Ce qui nous donne un paramètre de maille de 2.866 Å et une énergie de cohésion de -4.28 eV, qui sont les coordonnées du minimum de la parabole.

Le tableau suivant résume les valeurs des paramètres de maille exprimés en Å ainsi

que les énergies de cohésion associées exprimées en  $\text{eV}.\text{at}^{-1}$  pour les potentiels utilisés :

TABLE 5.1 – Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ ) et énergie de cohésion ( $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ) pour le fer et l’or, calculés pour les potentiels EAM/EAM-LJ, LJ-MORSE et GUPTA

	a(Fe)	a(Au)	$E_{coh}(\text{Fe})$	$E_{coh}(\text{Au})$
EAM/EAM-LJ [116]	2.855	4.068	-4.15	-3.76
LJ-MORSE	2.878	4.068	-4.15	-3.76
GUPTA [106]	2.866	4.078	-4.28	-3.81
DFT	2.789 - 2.835 [116]	4.098 - 4.174 [116]	-4.155 [150]	-3.76 [151]
Exp.	2.857 [166, 167]	4.08 [166, 167]	-4.316 [168]	-3.78 [169]

Dans le cas du potentiel EAM, les paramètres de maille du fer et de l’or utilisés sont ceux de la littérature [116, 150, 151]. Ceux sont les mêmes paramètres qui ont été utilisés pour le potentiel EAM-LJ étant donné que les interactions Fe-Fe et Au-Au sont décrites par le potentiel EAM.

Expérimentalement, les paramètres de maille de l’or et du fer sont très proche des valeurs obtenues ici pour tous les potentiels, les valeurs des énergies de cohésion sont également cohérentes avec celles calculées ici pour tous les potentiels, notamment pour l’or.

Les grandeurs calculées par DFT sont également très proche des valeurs calculées ici à l’exception du paramètre de maille de l’or qui est supérieur aux valeurs calculées à l’aide des potentiels.

### 5.1.2 Calcul des énergies de surface

Une fois le paramètre de maille du fer et de l’or ainsi que les énergie de cohésion associées déterminés, on effectue ensuite une relaxation des slabs de fer et d’or avec la méthode du gradient conjugué afin d’obtenir l’énergie du slab  $E_{slab}$ . Les conditions périodiques sont appliquées suivant les directions x, y, z et les slabs sont séparés de leur image en ajoutant 200  $\text{\AA}$  de vide suivant la direction z.

Les énergies de surface  $\gamma_{Fe}^{100}$ ,  $\gamma_{Fe}^{110}$ ,  $\gamma_{Au}^{100}$  et  $\gamma_{Au}^{111}$  sont ensuite calculées à partir de slabs de fer et d’or grâce à la formule suivante :



$$\gamma = \frac{E_{slab} - N_{at} \cdot E_{coh}}{2 \cdot \mathcal{A}} \quad (5.1)$$

Avec  $E_{slab}$  l'énergie totale du slab utilisé,  $N_{at}$  le nombre d'atomes qui composent le slab,  $E_{coh}$  l'énergie de cohésion du fer (ou de l'or) et  $\mathcal{A}$  l'aire de la surface du slab. Les slabs utilisés pour le calcul des énergies de surface  $\gamma_{Fe}^{100}$ ,  $\gamma_{Fe}^{110}$ ,  $\gamma_{Au}^{100}$  et  $\gamma_{Au}^{111}$  comportent respectivement 980 atomes, 2376 atomes, 392 atomes et 1344 atomes et sont représentés figure 5.3

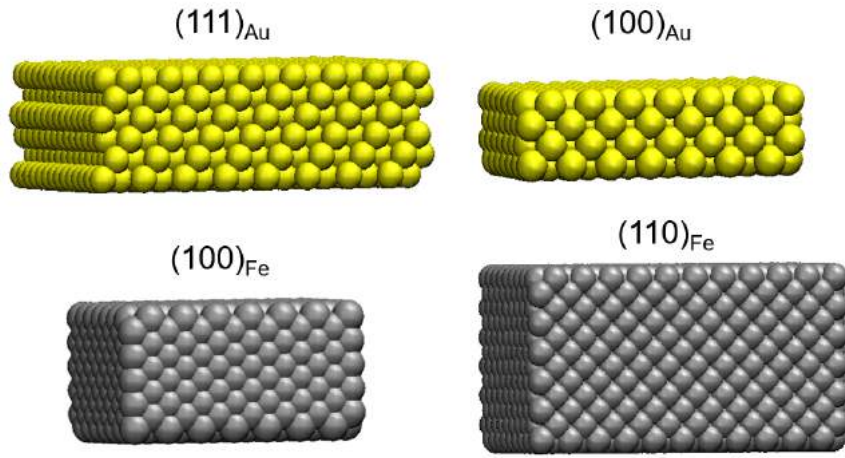


FIGURE 5.3 – Slabs de fer et d'or utilisés pour le calcul des énergies de surface

Le tableau suivant regroupe les énergies de surface en fonction du potentiel utilisé :

TABLE 5.2 – Energies de surface exprimées en J/m<sup>2</sup> du fer et de l'or calculées pour les potentiels EAM, LJ-MORSE, EAM-LJ et GUPTA

J/m <sup>2</sup>	$\gamma_{Fe}^{100}$	$\gamma_{Fe}^{110}$	$\gamma_{Au}^{100}$	$\gamma_{Au}^{111}$
EAM [116]	2.009	1.901	1.061	0.939
LJ-MORSE	4.339	4.674	2.956	2.843
EAM-LJ	2.010	1.901	1.056	0.937
GUPTA [106]	1.705	1.531	0.611	0.552
DFT	2.478 [109]	2.428 [155]	0.873 [109]	0.734 [109]
Exp.	-	2.417[91]	-	1.5 [91]

Les énergies de surface pour le potentiel EAM sont tirées de la littérature [116]. Les

énergies de surface pour le potentiel LJ-MORSE ont été calculées pour des valeurs de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$  et  $\epsilon = 0.4 \text{ eV}$ .

Nous remarquons que la hiérarchie des énergies de surface pour tous les potentiels est satisfaisante, sauf pour le potentiel LJ où l'énergie de surface  $\gamma_{Fe}^{110}$  est plus haute énergétiquement que l'énergie de surface  $\gamma_{Fe}^{100}$ . Cependant nous verrons par la suite que les énergies d'interface sont satisfaisantes, ce qui est notre critère principal.

Les énergies de surface de l'or calculées par DFT sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le potentiel Gupta les sous estime également, les valeurs obtenues par les potentiels EAM et EAM-LJ sont encore faibles même si elles sont un peu plus proches, et le potentiel LJ-MORSE les sur estime. Cependant, la hiérarchie entre les énergies de surface est respectée. Concernant le fer, les valeurs calculées en DFT ont été calculées par Magali Benoit et sont en cours de publication, et sont en accord avec les valeurs expérimentales. Comme pour l'or, le potentiel GUPTA sous estime les valeurs des énergies de surface du fer, les valeurs obtenues par les potentiels EAM et EAM-LJ sont également plus faibles mais s'en rapprochent plus, et le potentiel LJ-MORSE les sur estime.

### 5.1.3 Calcul des énergies d'interface

Pour calculer les énergies d'interface  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$ ,  $\gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)}$  et  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$ , un slab de fer et un slab d'or présentant les faces souhaitées sont accolés suivant la direction z. La taille de la boîte de simulation est adaptée aux dimensions du fer car dans notre problématique c'est l'or qui vient s'épitaier sur le fer. Les conditions périodiques sont appliquées suivant les directions x, y, z et les deux slabs sont séparés de leur image en ajoutant 200 Å de vide suivant la direction z.

La figure 5.4 montre les interfaces utilisées pour le calcul des énergies d'interface

$\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$ ,  $\gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)}$  et  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$ .

Les interfaces Fe/Au sont relaxées par la méthode du gradient conjugué afin d'obtenir l'énergie totale des systèmes  $E_{int}$ . Le travail d'adhésion  $W_{ad}$  est ensuite calculé comme suit :

$$W_{ad} = \frac{E_{slab}^{Fe} + E_{slab}^{Au} - E_{int}}{\mathcal{A}} \quad (5.2)$$

avec  $E_{slab}^{Fe(Au)}$  l'énergie du slab de fer (ou d'or),  $E_{int}$  l'énergie totale de l'interface utilisée

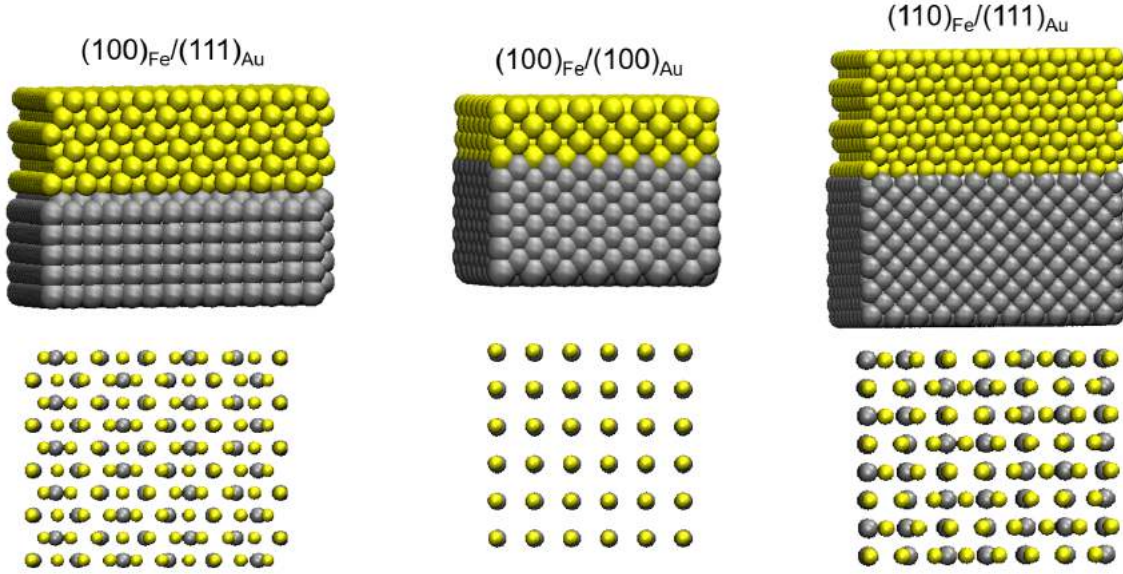


FIGURE 5.4 – En haut : interfaces composées d'un slab de fer et d'un slab d'or, utilisées pour le calcul des énergies d'interface. En bas : vue du dessus de l'interface, épitaxie de l'or sur le fer.

relaxée et  $\mathcal{A}$  l'aire de l'interface Fe/Au.

L'énergie d'interface  $\gamma_{int}$  est ensuite calculée en utilisant le travail d'adhésion selon la relation suivante :

$$\gamma_{int} = \gamma_{Fe} + \gamma_{Au} - W_{ad} \quad (5.3)$$

#### - Optimisation des paramètres pour le potentiel EAM-LJ

Comme expliqué dans la partie 3.5, les paramètres pour le potentiel EAM-LJ sont optimisés afin d'obtenir la bonne hiérarchie des énergies de surface. Il est également important que les énergies d'interface soient inférieures aux énergies de surface du fer et de l'or pour ne pas privilégier la ségrégation. Il ne faut donc pas que ces dernières dépassent  $0.937 \text{ J/m}^2$ , qui est l'énergie de surface la plus faible pour l'or (voir tableau 5.2). Les figures 5.5 et 5.6 représentent respectivement l'énergie d'interface en fonction du paramètre  $\epsilon$  et en fonction du paramètre  $\sigma$ .

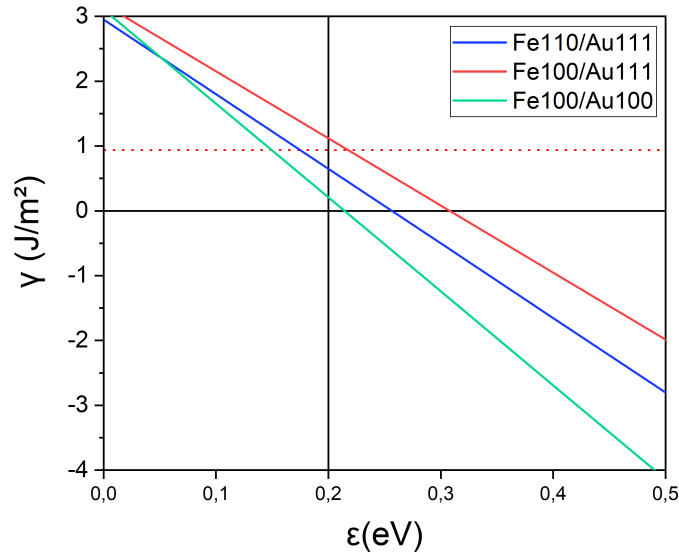


FIGURE 5.5 – Énergies d'interface en fonction du paramètre epsilon calculées avec le potentiel EAM Lennard-Jones pour une valeur de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$

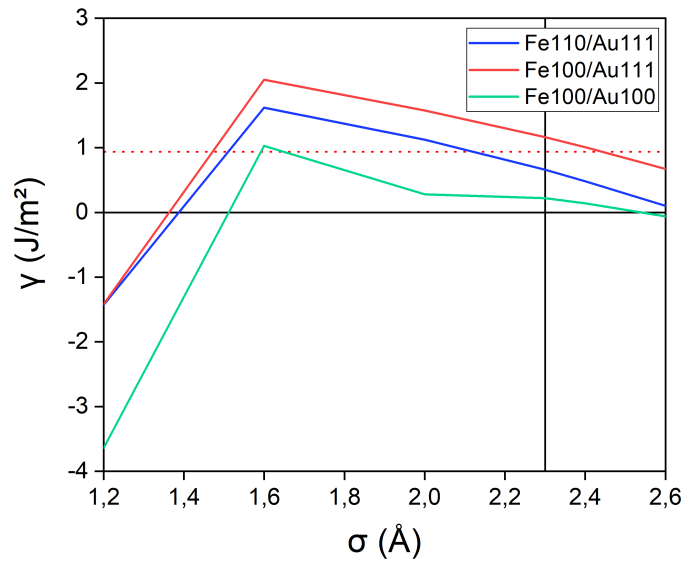


FIGURE 5.6 – Énergies d'interface en fonction du paramètre sigma calculées avec le potentiel EAM Lennard-Jones pour une valeur de  $\epsilon = 0.2 \text{ eV}$ .

Les paramètres répondant le mieux aux critères souhaités sont donc  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$  et  $\epsilon = 0.2 \text{ eV}$ .

Le tableau suivant regroupe les énergies d'interface en fonction du potentiel utilisé et R le rapport entre les deux énergies d'interface  $R = \gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)} / \gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$  :

TABLE 5.3 – Énergies d'interface exprimées en  $\text{J/m}^2$  calculées pour les potentiels EAM, LJ-MORSE, EAM-LJ et GUPTA ainsi que le rapport R entre les énergies d'interface Fe(110)/Au(111) et Fe(100)/Au(100)

$\text{J/m}^2$	$\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$	$\gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)}$	$\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$	R
EAM [116]	0.267	0.762	0.256	2.85
LJ-MORSE	2.054	3.087	3.548	1.50
EAM-LJ	0.220	0.659	1.663	3.00
GUPTA [106]	0.996	0.822	1.579	0.83
DFT	0.378	0.700	1.132	1.85

Les énergies d'interface pour le potentiel LJ-MORSE ont été calculées pour des valeurs de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 0.4 \text{ eV}$  et celles pour le potentiel EAM-LJ pour des valeurs de  $\sigma = 2.3 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 0.2 \text{ eV}$ .

Nous remarquons que la hiérarchie des énergies d'interface est la même que celle obtenue en DFT pour les potentiels LJ-MORSE et EAM-LJ. Les valeurs des énergies d'interface Fe(100)/Au(100) et Fe(110)/Au(111) ont été calculées par Magali Benoit et sont en cours de publication. De plus nous savons que l'interface Fe(100)/Au(100) a un désaccord de maille plus favorable que l'interface Fe(110)/Au(111) (cf partie 1.4.2). Cependant pour le potentiel EAM, l'énergie d'interface  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(111)}$  est plus basse que l'énergie d'interface  $\gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$ . Avant de commencer les croissances avec ce potentiel, nous n'avions pas pris en compte l'interface Fe(100)/Au(111) étant donné qu'elle n'existe pas expérimentalement. Or cette interface est apparue dans nos simulations, c'est pourquoi nous avons par la suite pris en compte cette interface dans le calcul des énergies d'interface, pour les potentiels utilisés par la suite.

Pour le potentiel GUPTA, nous remarquons que l'interface Fe(110)/Au(111) est plus faible énergétiquement que l'interface Fe(100)/Au(100) ( $R < 1$ ), c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé ce potentiel pour nos croissances.

## 5.2 Croissance de nanoparticules Fe@Au

Les potentiels EAM, LJ-MORSE et EAM-LJ ont été utilisés afin de réaliser des croissances d'atomes d'or sur un coeur de fer. Le but de ces simulations est de comprendre pourquoi les nanoparticules Fe@Au obtenues expérimentalement [108, 163] possèdent un coeur de fer ayant une géométrie cubique, alors que la géométrie d'équilibre du fer est le polyèdre de Wulff (voir partie 2.1.4). Lors des simulations de croissance, les atomes d'or sont ajoutés un par un à la surface d'un coeur de fer déjà formé, ce qui permet d'étudier l'influence de la quantité d'or sur la morphologie de la nanoparticule. Dans un premier temps, la construction des coeurs de fer utilisés lors des simulations de croissance sera présentée. Puis les résultats des croissances seront présentés et discutés. Pour finir, une croissance sera également réalisée sur le système FeAg dans le but de le comparer au système FeAu et de donner des prédictions sur des éventuelles futures études expérimentales. En effet, l'or et l'argent sont deux métaux très similaires avec un paramètre de maille et des énergies de surface très proches. Cependant, la position relative de la bande d de ces deux métaux étant très différente, les énergies d'interface avec le fer le seront également, ce qui va entraîner des différences assez conséquentes sur la morphologie des nanoparticules obtenues.

### 5.2.1 Préparation des coeurs de fer

Les croissances réalisées durant cette thèse utilisent un coeur de fer déjà formé sur lequel des atomes d'or vont venir s'ajouter un par un. Afin d'étudier l'influence de la quantité d'or sur la morphologie du fer, plusieurs croissances ont été réalisées à partir d'un coeur de fer ayant chacun une morphologie différente. En accord avec les observations expérimentales [108, 163], deux types de coeur de fer différents ont été utilisés : un coeur de fer avec une morphologie de Wulff et un coeur de fer avec une morphologie cubique. Le but ici est de comparer les énergies des différentes structures obtenues lors des croissances pour un même nombre d'atomes d'or afin de savoir laquelle est la plus favorable énergétiquement. Pour pouvoir comparer au mieux les énergies des structures issues des croissances, il est préférable que les deux coeurs de fer soient composés du même nombre d'atomes de fer au départ. Cependant, pour réaliser des géométries parfaites dans chacune des géométries de coeur, un nombre différent

d'atomes est nécessaire. C'est pourquoi un nombre limité d'atomes de fer a dû être retiré des deux coeurs afin d'obtenir deux structures avec un même nombre d'atomes, ce qui a induit quelques défauts. Pour ne pas favoriser une des deux structures, nous avons choisi arbitrairement un nombre d'atomes de fer égal à 1000, en enlevant le moins possible d'atomes de fer. Les coeurs sont ensuite équilibrés en utilisant des simulations de type dynamique moléculaire pour une température de 750K pour le coeur de Wulff et 300K pour le coeur cubique, puis une relaxation avec la méthode du gradient conjugué est réalisée. La température de 300K pour le coeur cubique a été choisie pour éviter trop de réarrangement de la structure et une modification de cette dernière en géométrie de Wulff. Les deux types de coeur comportant 1000 atomes de fer utilisés comme point de départ pour les simulations de croissance sont représentés figure 5.7.

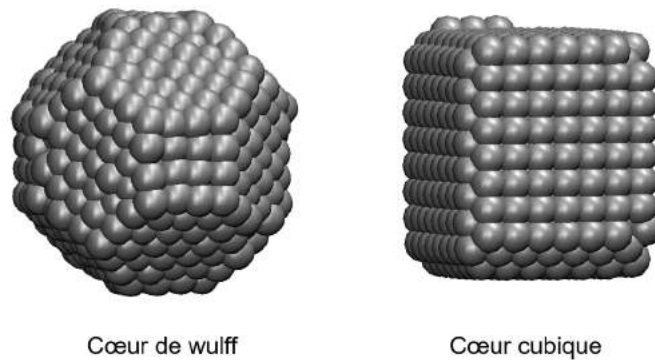


FIGURE 5.7 – Les deux morphologie de coeur de fer utilisées comme point de départ pour la croissance des atomes d'or. A gauche le coeur avec une morphologie de Wulff et à droite le coeur avec une morphologie cubique.

### 5.2.2 Croissance avec le potentiel EAM

Une croissance utilisant le potentiel EAM [116] comme potentiel inter-atomique a été réalisée à partir des deux coeurs de fer (Wulff et cubique) comportant chacun 1000 atomes de fer. L'énergie par atome des nanoparticules (figure 5.8 gauche) ainsi que la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux nanoparticules (figure 5.8 droite) sont tracées en fonction du nombre d'atomes d'or divisé par le nombre d'atomes de fer. Les points 1,

2 et 3 correspondent à des points particuliers du graphique et les structures associées sont présentées figure 5.9.

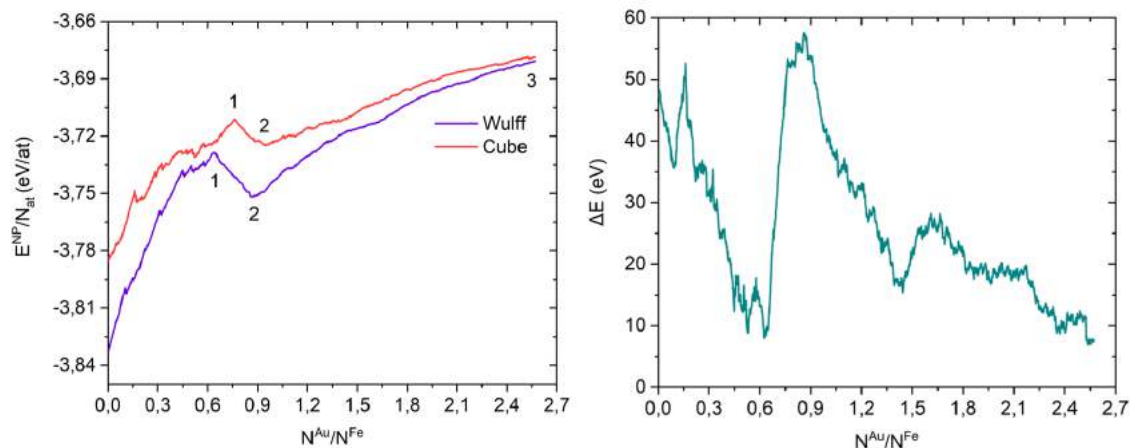


FIGURE 5.8 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer. Croissance réalisée avec le potentiel EAM.

Tout au long de la croissance, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur de Wulff est plus faible que celle de la nanoparticule avec le coeur cubique. Cependant on remarque que les énergies des deux nanoparticules convergent de plus en plus avec le nombre d'atomes d'or ajoutés. Dans un premier temps, les énergies augmentent jusqu'à atteindre un maximum local qui correspond à la structure 1 (Figure 5.9), puis l'énergie diminue jusqu'à atteindre un minimum local qui correspond à la structure 2 (Figure 5.9). Par la suite, les énergies augmentent à nouveau jusqu'à atteindre la structure 3 (Figure 5.9).

La structure 1 correspond au moment où la nanoparticule est totalement recouverte d'or. Entre la structure 1 et la structure 2, la deuxième couche d'or se forme, puis au niveau de la structure 2, la bicouche d'or est entièrement pleine. On remarque que la structure 3 présente, dans le cas de la nanoparticule avec le coeur cubique, une géométrie asymétrique avec certaines pyramides plus développées que les autres. Dans le cas de la nanoparticule avec le coeur de Wulff, la géométrie n'est pas très régulière. La coquille d'or se compose de nombreuses facettes avec des orientations différentes. Malgré le fait que la différence d'énergie entre les deux nanoparticules diminue avec la quantité d'or, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique n'est jamais plus



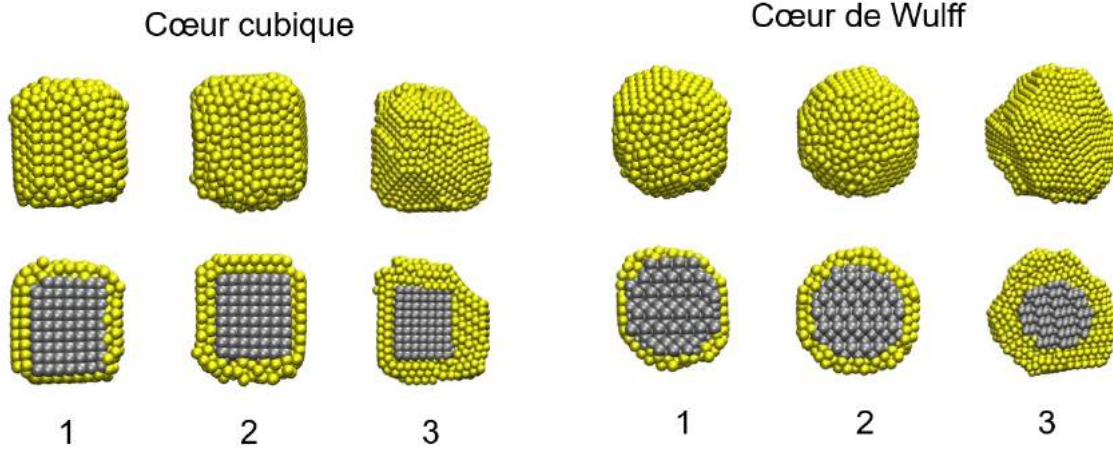


FIGURE 5.9 – Configurations des nanoparticules Fe@Au issues de la croissance. En haut en 3D et en bas coupe par le centre.

faible que celle de la nanoparticule avec le coeur de Wulff. D'autres croissances ont été alors réalisées en changeant le nombre d'atomes qui composent le coeur de fer dans le but d'étudier l'influence de la taille du coeur de fer sur l'énergie relative des deux structures. Deux croissances supplémentaires ont été réalisées avec des coeurs composés de 363 atomes de fer et 2215 atomes de fer. Dans la même démarche que les coeurs à 1000 atomes, le nombre d'atomes de fer a été choisi afin d'avoir un nombre identique d'atomes dans les deux coeurs tout en retirant le moins possible d'atomes. La figure 5.10 montre la différence d'énergie entre la nanoparticule avec le coeur de Wulff et celle avec le coeur cubique en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer, pour les trois croissances réalisées.

On remarque que les trois croissances ont le même comportement, c'est à dire une diminution de la différence d'énergie suivie d'une augmentation puis d'une nouvelle diminution jusqu'à tendre vers une valeur limite. On remarque également qu'une augmentation de la taille du coeur de fer provoquerait un décalage de la courbe vers les basses énergies. En effet, lors de la croissance des coeurs à 2215 atomes de fer, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique est devenue inférieure à l'énergie de la nanoparticule avec le coeur de Wulff pour un rapport  $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}}$  compris entre 0.17-0.35. Cet intervalle correspond au moment où la deuxième couche d'or se remplit. Vers la fin de la croissance, nous avons observé un croisement des courbes des énergies

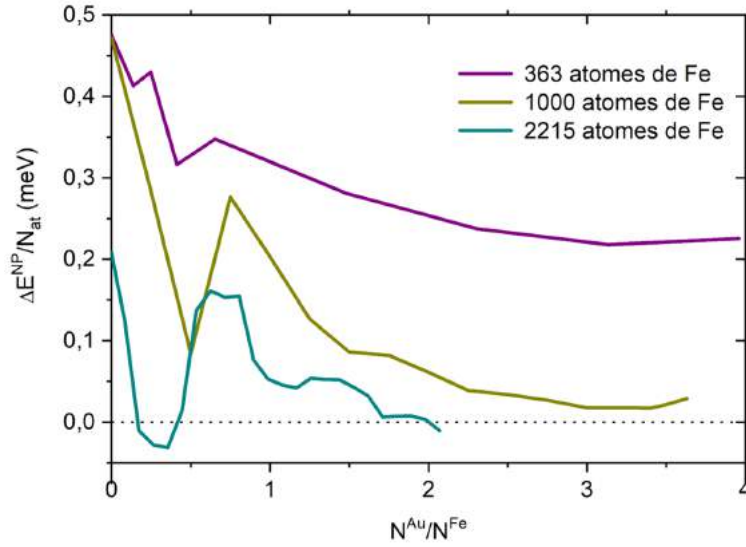


FIGURE 5.10 – Évolution de la différence d'énergie entre la nanoparticule avec le coeur de Wulff et celle avec le coeur cubique en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer. Trois croissances avec trois tailles de coeur de fer sont représentées : 363, 1000 et 2215 atomes de fer.

pour cette croissance, même si la différence restait très faible (0.01 meV).

Ce résultat était prometteur, cependant nous avons remarqué lors des croissances utilisant le potentiel EAM, qu'une interface inexistante d'un point de vue expérimental se créait, l'interface Fe(100)/Au(111). La figure 5.11 montre la structure de la nanoparticule avec un coeur cubique pour un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  de 1.85, on peut y voir une face (111) de l'or identifiée par les croix noires. Cette face est épitaxiée sur une face (100) du cube de fer. Cette interface n'avait pas été prise en compte lors de la création du potentiel EAM de part son absence dans les études expérimentales. Le potentiel EAM permet donc la formation de cette interface et cette dernière rentre en compétition avec l'interface Fe(100)/Au(100).

La présence de cette interface pose un problème d'un point de vue physique, les structures obtenues lors de cette croissance deviennent alors peu réalistes.

Pour pallier à ce problème, nous avons décidé de recommencer les croissances en utilisant d'autres potentiels inter-atomiques qui ne permettent pas la formation de l'interface Fe(100)/Au(111). Le potentiel LJ-MORSE est un potentiel modèle qui res-

pecte cette condition.

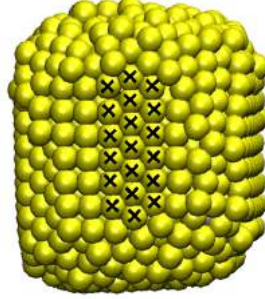


FIGURE 5.11 – Interface Fe(100)/Au(111) présente dans une nanoparticule issue de la croissance EAM. La face (111) de l’or est indiquée par les croix.

### 5.2.3 Croissance avec le potentiel LJ-MORSE

Une croissance utilisant le potentiel LJ-MORSE a été réalisée sur les deux coeurs composés de 1000 atomes de fer. Les paramètres choisis pour cette croissance sont  $\epsilon=0.4$  eV et  $\sigma=2.3$  Å.

La figure 5.12 montre l’évolution de l’énergie par atome des nanoparticules ainsi que la différence d’énergie entre les deux nanoparticules, tout au long de la croissance, en fonction du rapport  $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}}$ . On remarque que, au début de la croissance, la nanoparticule avec le coeur de Wulff est plus basse énergétiquement que celle avec le coeur cubique. Cependant, pour un rapport  $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}}$  de 0.56, les courbes des énergies se croisent et la nanoparticule avec le coeur cubique devient plus stable énergétiquement, et ce jusqu’à la fin de la croissance. En effet, si on regarde la courbe représentant la différence d’énergie entre les deux nanoparticules, on voit que celle-ci est globalement décroissante tout au long de la croissance.

Des structures intermédiaires sont ensuite récupérées tout au long de la croissance et sont équilibrées et relaxées grâce à des simulations de type Monte-Carlo à 1000K. Cette température a été choisie afin que le système ait assez d’énergie pour se réarranger mais qu’il ne fonde pas. La figure 5.13 montre l’évolution de l’énergie par atome des nanoparticules issues de la croissance LJ-MORSE, après les simulations de type Monte-Carlo. Similairement au graphique de la croissance, les deux courbes

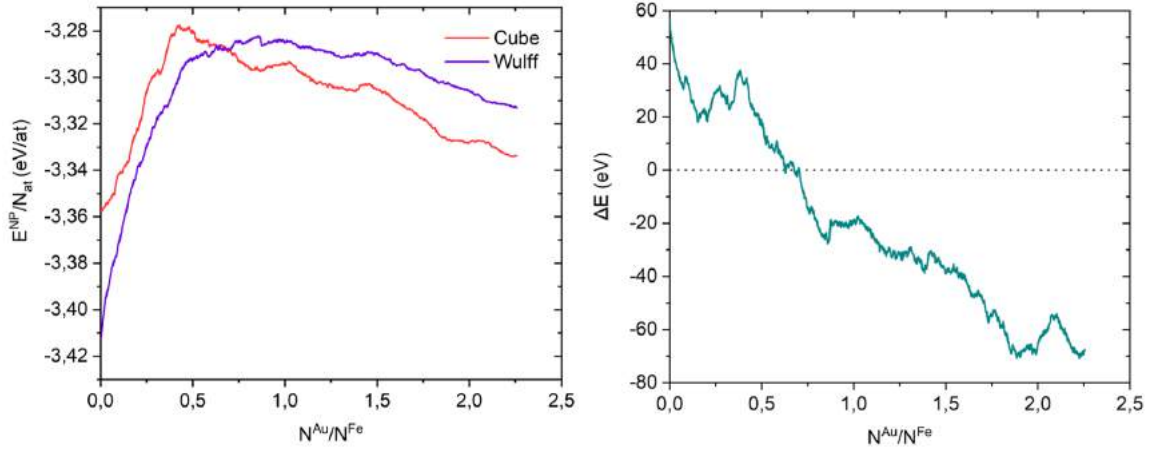


FIGURE 5.12 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer. Croissance réalisée avec le potentiel LJ-MORSE.

des énergies par atome se croisent pour un rapport atomique de 0.56. On remarque tout de même une différence pour des petites quantités d'or ajoutées : les énergies par atome des deux structures sont presque identiques, alors que dans le cas du graphique de la croissance, l'énergie par atome du Wulff était bien plus basse que celle du cube dès le début de la croissance. Cette différence s'explique par le fait que, avec très peu d'atomes d'or à la surface, le coeur cubique subit de forts changements lors des simulations de type Monte-Carlo. En effet, il se rééquilibre en créant des facettes (110) et se rapproche de la morphologie du coeur de Wulff. A partir d'un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.1, le nombre d'atomes d'or est suffisant pour empêcher cette transformation.

Les énergies par atome repérées par les chiffres 1 et 2 sur la figure 5.13 correspondent aux structures représentées figure 5.14. La structure 1 de la nanoparticule avec le coeur cubique présente une pyramide tronquée plus développée sur une des faces et ainsi une géométrie plutôt asymétrique. La structure 2 de la nanoparticule avec le coeur de Wulff est plutôt symétrique avec des pyramides tronquées sur chaque face (100) du Wulff de fer.

Les structures obtenues lors de cette croissance et relaxation Monte-Carlo sont similaires à celle observées expérimentalement [108, 163], cependant nous avons remarqué

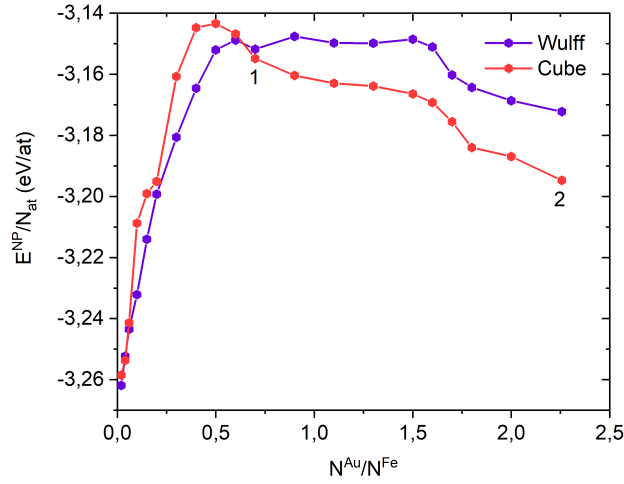


FIGURE 5.13 – Évolution de l'énergie par atome en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer, pour des nanoparticule issues de la croissance LJ-MORSE après des simulations de type Monte-Carlo à 1000K.

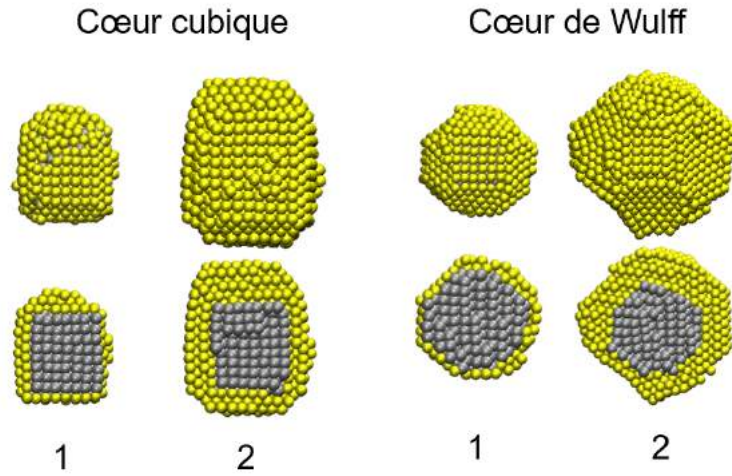


FIGURE 5.14 – Structures des nanoparticules issues des simulations Monte-Carlo, associées aux énergie par atomes 1 et 2 sur la figure 5.13. En haut en 3D et en bas coupe par le centre.

que lors des simulations, le coeur de fer qui d'origine a une structure cristalline bcc, se réarrangeait en fcc. La structure fcc pour le fer est très rare mais peu exister pour

des tailles de nanoparticules très petites (quelques nanomètres), ce qui n'est pas le cas pour les résultats expérimentaux sur lesquels nous nous basons [108, 163]. La modification de la structure cristalline du coeur de fer dans ces simulations influe beaucoup sur l'énergie totale de la nanoparticule, c'est pourquoi les résultats obtenus ne peuvent pas être exploités ni comparés à l'expérience où le coeur de fer est monocristallin bcc. Afin de comprendre pourquoi le coeur de fer effectuait ce changement, l'énergie de surface (100) du fer fcc a été calculée à l'aide du potentiel de LJ-MORSE.

Le tableau suivant regroupe les énergies de surface (100) du fer bcc et fcc, calculées avec le potentiel LJ-MORSE pour les paramètres  $\epsilon=0.4$  eV et  $\sigma=2.3$  Å :

TABLE 5.4 – Énergies de surface exprimées en J/m<sup>2</sup> du fer bcc et fcc, calculées avec le potentiel LJ-MORSE pour les paramètres  $\epsilon=0.4$  eV et  $\sigma=2.3$  Å

J/m <sup>2</sup>	$\gamma_{100}^{\text{Fe}}$
Fe bcc	4.339
Fe fcc	2.455

Le potentiel de LJ-MORSE donne donc une énergie de surface plus basse dans le cas du fer fcc que dans le cas du fer bcc, ce qui explique pourquoi le coeur de fer bcc a tendance à se réarranger en fcc durant les simulations.

Le potentiel LJ-MORSE ne permet pas la création de l'interface Fe(100)/Au(111) contrairement au potentiel EAM, mais il autorise le réarrangement du coeur de fer en fcc alors que le potentiel EAM ne l'autorise pas. La combinaison de ces deux potentiels permettrait à la fois d'éviter la modification de la structure cristalline du fer, et la création de l'interface Fe(100)/Au(111). Ceci est possible si les interactions Fe-Fe et Au-Au sont décrites par le potentiel EAM et les interactions Fe-Au par le potentiel de Lennard-Jones.

### 5.2.4 Croissance avec le potentiel EAM-LJ

Une croissance utilisant un potentiel combinant les potentiels EAM et LJ-MORSE a été réalisée dans le but de pallier les problèmes rencontrés lors des croissances précédentes. La figure 5.15 montre l'évolution de l'énergie par atome ainsi que la

différence d'énergie des deux nanoparticules, en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et de fer, tout au long de la croissance.

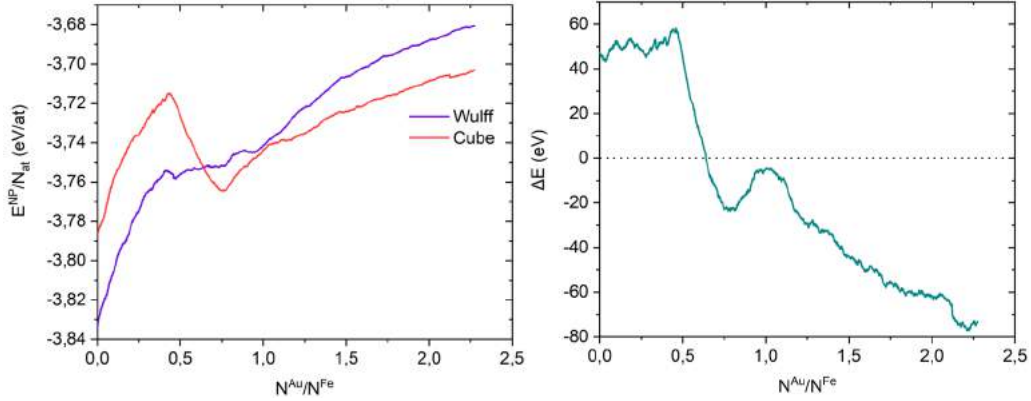


FIGURE 5.15 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer. Croissance réalisée avec le potentiel EAM-LJ

La figure 5.16 montre la même chose, mais après la relaxation Monte-Carlo des structures issues de la croissance, à 800K.

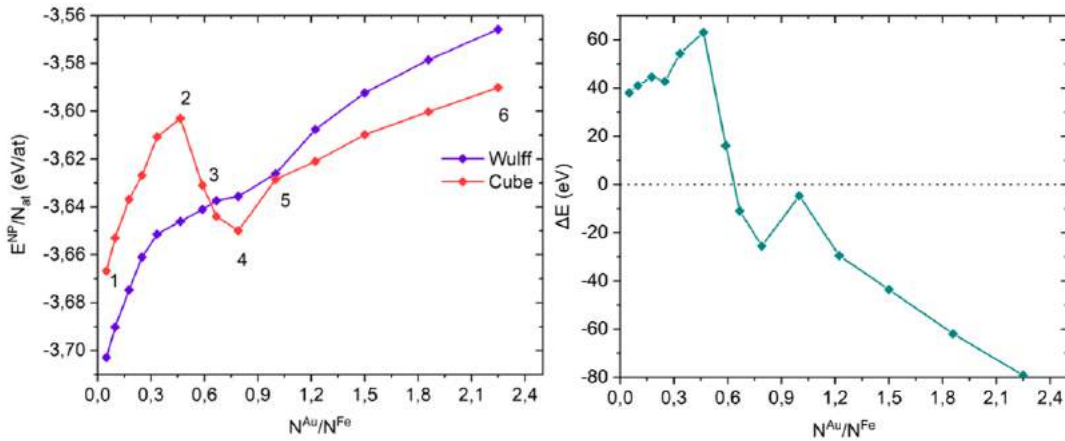


FIGURE 5.16 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'or et le nombre d'atomes de fer, pour des nanoparticules issues tout au long de la croissance EAM-LJ après des simulations de type Monte-Carlo à 800K

Au début de la croissance, la nanoparticule avec le coeur de Wulff est plus basse en



énergie que celle avec le coeur cubique. Lorsque les atomes d'or commencent à être déposés, l'énergie des deux systèmes augmente similairement et commence à adopter un comportement différent à partir d'un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.3. Tandis que l'énergie de la nanoparticule avec le coeur de Wulff continue à augmenter presque linéairement avec la quantité d'or, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique décroît brusquement, ce qui donne lieu à un croisement des deux courbes pour un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.5.

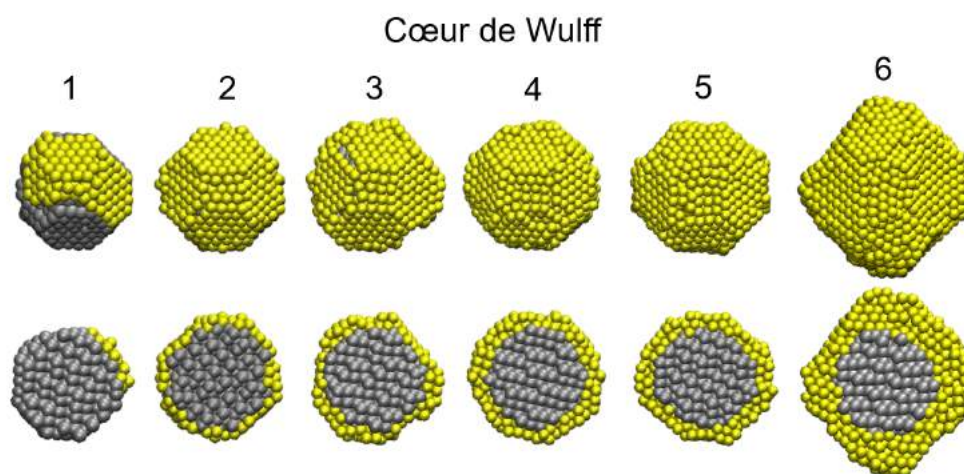


FIGURE 5.17 – Configurations des nanoparticules Fe@Au avec un coeur cubique, issues tout au long de la croissance EAM-LJ (Figure 5.16. En haut les nanoparticules entières et en bas les nanoparticules avec une vue en coupe.

Concernant le coeur de fer de Wulff, au début de la croissance ce dernier montre une structure dans laquelle il n'est pas totalement recouvert d'or (structure 1 figure 5.17). Ceci est simplement dû au fait que pour cette quantité d'or, il n'y a pas assez d'or pour recouvrir tout le coeur de fer. L'énergie de la nanoparticule avec un coeur de Wulff continue d'augmenter avec la quantité d'or jusqu'à un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.3, puis montre une inflexion qui peut être expliquée par le recouvrement total du coeur de fer par une monocouche d'or (structure 2 figure 5.17). Pour un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.4, le système montre une coquille d'or homogène et symétrique autour du coeur de fer (structures 3 et 4 figure 5.17). Par la suite, des pyramides d'or se développent sur les facettes  $(100)_{Fe}$  du coeur de Wulff. La hauteur des pyramides augmente avec la quantité d'or (structures 5 et 6 figure 5.17).



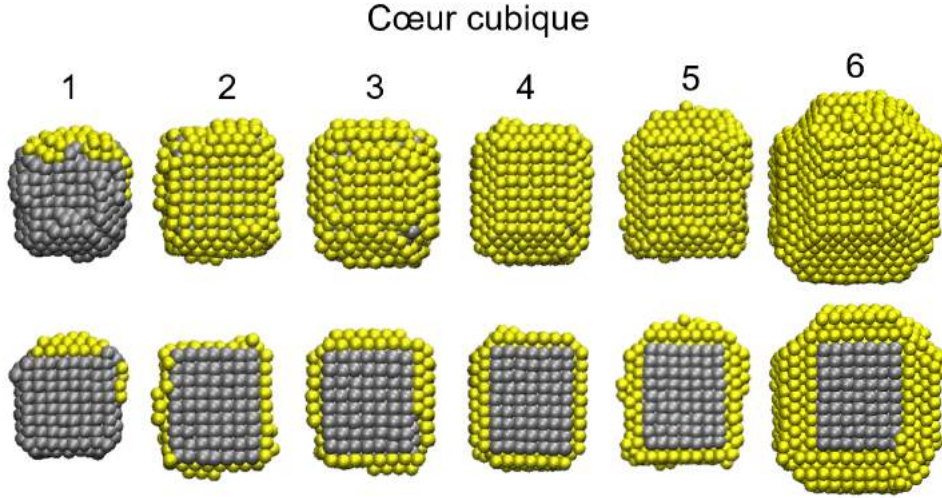


FIGURE 5.18 – Configurations des nanoparticules Fe@Au avec un coeur de Wulff, issues tout au long de la croissance EAM-LJ (Figure 5.16. En haut les nanoparticules entières et en bas les nanoparticules avec une vue en coupe.

Concernant le coeur de fer cubique, au début de la croissance, similairement au coeur de Wulff le coeur cubique n'est pas totalement recouvert dû au manque d'or à ce moment là (structure 1 figure 5.18). Pour une quantité d'or un peu plus importante, les faces du cube  $(100)_{\text{Fe}}$  commencent à être recouvertes par l'or (structure 2 figure 5.18). Puis lorsque le rapport  $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}}$  atteint environ 0.47, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique commence à décroître. A ce moment, le coeur cubique est pratiquement entièrement recouvert par l'or, sauf sur les coins et arêtes. Lors de la diminution de l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique, une bicouche d'or est en train de se compléter (structure 3 figure 5.18), puis lorsque l'énergie a atteint son minimum local ( $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}} \approx 0.8$ ), la bicouche d'or est complète autour du coeur cubique (structure 4 figure 5.18). La création de cette bicouche contribue à une forte diminution de l'énergie de la nanoparticule comparée à celle de la structure 2. Lorsque le rapport  $N^{\text{Au}}/N^{\text{Fe}}$  dépasse 0.8, l'énergie augmente monotonement avec le nombre d'atomes d'or ajoutés. A partir de ce moment, la bicouche d'or est une base solide pour la croissance de pyramides tronquées d'or exposant des facettes  $(111)_{\text{Au}}$  (structures 5 et 6 figure 5.18), facettes les plus stables pour l'or. Pour une coquille d'or épaisse (structure 6 figure 5.18), on retrouve la morphologie coeur-coquille avec

une coquille symétrique composée de pyramides tronquées d'or sur chaque face du cube de fer.

Comparons maintenant les résultats des deux croissances obtenues. Lorsque le rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  est inférieur à 0.6 (structures 1, 2 et 3 figures 5.17 et 5.18), l'énergie de la nanoparticule avec le coeur de Wulff est plus basse que celle avec le coeur cubique car la quantité d'or permet de recouvrir entièrement le coeur de Wulff, mais pas le coeur cubique. En effet, l'or préfère réaliser des bicouches sur les faces (100) du fer au lieu de recouvrir les arêtes et coins du cube. Pour un rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  d'environ 0.6, l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique devient plus basse que celle de la nanoparticule avec le coeur de Wulff, et le reste pour des quantités d'or supérieures. A ce moment, le coeur cubique est entièrement recouvert par l'or et tend vers une structure composée d'une bicouche d'or qui est une structure particulièrement stable dans notre modèle. Finalement, lorsque le rapport  $N^{Au}/N^{Fe}$  dépasse 0.8, les courbes des deux énergies augmentent linéairement avec la nanoparticule avec le coeur cubique qui est toujours plus stable que celle avec le coeur de Wulff.

Pour résumer, lorsque des atomes d'or sont ajoutés à la surface d'un coeur de fer, le système évolue spontanément d'une structure coeur-coquille avec un coeur de fer de type Wulff et une coquille d'or uniformément réparti, vers une structure toujours en coeur-coquille mais avec un coeur cubique de fer et une coquille d'or symétrique formant des pyramides tronquées sur chaque face du coeur cubique. La transition entre les deux systèmes se produit lorsqu'il y a assez d'or pour former deux monocouches. Lors de ces simulations, le nombre d'atomes de fer qui composent le coeur a été arbitrairement choisi égal à 1000, ce qui équivaut à une taille de nanoparticule d'environ 2 nm. Cette taille est bien plus petite que celle des nanoparticules observées expérimentalement, on peut donc se demander quel serait le comportement des nanoparticules en augmentant considérablement la taille du coeur de fer. Malgré ces limitations, les résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [163] décrits plus haut. Il est tout de même important de noter que les résultats présentés ici illustrent les propriétés de nanoparticules à l'équilibre, et ne fournissent pas d'informations sur la barrière énergétique que la nanoparticule avec le coeur de Wulff doit passer pour devenir la nanoparticule avec le coeur cubique observée expérimentalement. Dans le

but d'observer cette transformation, des simulations Monte-Carlo ont été effectuées à des températures supérieures à 800K, cependant la coquille d'or fond avant d'effectuer la transformation souhaitée. On peut en déduire que la barrière énergétique doit être probablement très élevée et qu'un échantillonnage du paysage énergétique plus poussé doit être réalisé afin d'observer la transformation du coeur de fer du Wulff vers le cube, et de comprendre les mécanismes globaux de cette transition.

### 5.2.5 Un potentiel pour le système Fe@Au ?

Le système FeAu est un système encore très peu étudié en dynamique moléculaire car aucun potentiel inter-atomique décrivant ce système de manière satisfaisante n'existait. En 2017, un nouveau potentiel EAM pour le système FeAu a été créé par F. Calvo et M. Benoit [116]. Ce potentiel fût le premier testé durant ma thèse, il a permis d'obtenir des morphologie semblables à celles obtenues expérimentalement [108, 163] avec des pyramides tronquées sur les facettes du cube de fer, malgré le fait que l'énergie de la nanoparticule avec le coeur cubique a toujours été supérieure à celle avec le coeur de Wulff. Cependant ce potentiel a autorisé la création d'interfaces Fe(100)/Au(111). Cette interface rentrait donc en compétition avec l'interface Fe(100)/Au(100), interface observée expérimentalement. L'interface Fe(100)/Au(111) n'a jamais été observée expérimentalement, c'est pourquoi elle n'avait pas été prise en compte lors de l'élaboration du potentiel EAM en question. Les structures obtenues durant la croissance EAM possèdent en partie cette interface, ce qui rend les résultats impossibles à la comparaison avec les résultats expérimentaux mais ils restent néanmoins intéressants pour la compréhension du problème.

Afin d'effectuer une nouvelle croissance avec l'interface Fe(100)/Au(111) assez haute en énergie pour ne pas être considérée, le potentiel LJ-MORSE a été choisi. Ce potentiel a la particularité d'être un potentiel modèle avec lequel il est facile de moduler le paramètre  $R = \gamma_{int}^{Fe(110)/Au(111)} / \gamma_{int}^{Fe(100)/Au(100)}$  en ajustant les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$ . Une fois ces paramètres judicieusement choisis, la croissance a permis d'observer un croisement des courbes des énergies, favorisant la nanoparticule avec le coeur cubique à partir d'une certaine quantité d'or. Les morphologies obtenues étaient également semblables à celles obtenues expérimentalement. Cependant, lors de ces croissances, le coeur cubique initialement construit avec une structure cristalline bcc, se réarrangeait en fcc.

En effet, après avoir calculé l'énergie de surface du fer fcc avec ce potentiel, cette dernière était plus favorable énergétiquement que celle du fer bcc. Or les coeurs de fer sont tous monocristallins bcc dans les études expérimentales considérées [108, 163]. Comme pour le potentiel EAM, les structures ainsi obtenues ne peuvent être utilisées pour expliquer les résultats expérimentaux.

Les potentiels EAM et LJ-MORSE ont donc des avantages mais aussi des inconvénients. L'inconvénient du potentiel EAM porte sur l'interaction Fe-Au, tandis que l'inconvénient du potentiel LJ-MORSE porte sur l'interaction Fe-Fe. Une solution a donc été de combiner ces deux potentiels et d'utiliser le potentiel EAM pour décrire les interactions Fe-Fe et Au-Au et le potentiel LJ-MORSE pour décrire les interactions Fe-Au. De ce fait, on s'affranchit des problèmes rencontrés avec ces deux potentiels. Le potentiel qui découle de ce mélange est le potentiel EAM-LJ, c'est un potentiel qui a permis d'obtenir des structures satisfaisantes, avec les bonnes interfaces Fe/Au et les bonnes structures cristallines. Les morphologies obtenues sont semblables à celles obtenues expérimentalement, et la nanoparticule au coeur cubique est favorisée par rapport à celle avec le coeur de Wulff à partir d'une certaine quantité d'or, ce qui donne un sens à la morphologie si particulière du coeur de fer cubique observée expérimentalement.

Le potentiel EAM-LJ est donc un potentiel satisfaisant pour l'étude du système FeAu. Sachant que l'argent est un métal avec des caractéristiques très proches de celles de l'or, il peut être intéressant d'étudier également le système FeAg, avec le même potentiel, afin de comparer les deux systèmes et de faire des prédictions sur le comportement de ce dernier lors d'éventuelles études expérimentales.

### 5.3 Prédictions pour le système Fe@Ag

L'or et l'argent ont un paramètre de maille et des énergies de surface très proches. Cependant la position de la bande d de ces deux métaux étant différente, les interactions électroniques avec le fer le seront également. De ce fait, les énergies d'interfaces Fe/Au et Fe/Ag seront différentes, ce qui change considérablement le comportement de l'argent lors de la croissance comparé à l'or.

Une croissance utilisant le potentiel EAM-LJ a été réalisée sur le système FeAg, à partir des deux coeurs comportant 1000 atomes de fer. Les interactions Ag-Ag sont décrites par le potentiel de Williams [170]. Dans ces conditions les énergies de surface  $\gamma_{Ag}^{100}$  et  $\gamma_{Ag}^{111}$  valent respectivement 0.938 J/m<sup>2</sup> et 0.860 J/m<sup>2</sup>, ce qui est en très bon accord avec la DFT (0.814 et 0.741 J/m<sup>2</sup>, calculs réalisés par Magali Benoit et en cours de publication), et en assez bon accord avec la valeur expérimentale (1.25 J/m<sup>2</sup> [91]). Les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  ont également été optimisés dans la partie du potentiel qui décrit les interactions Fe-Ag. Les conditions suivantes doivent être respectées : les énergies d'interface ne doivent pas dépasser 0.860 J/m<sup>2</sup> qui est l'énergie de surface la plus basse de l'argent, et la hiérarchie ainsi que le rapport entre les énergies d'interface Fe(110)/Ag(111) et Fe(100)/Ag(100) doivent être respectés. En DFT, l'énergie d'interface Fe(110)/Ag(111) vaut 1.071 J/m<sup>2</sup> et l'énergie d'interface Fe(100)/Ag(100) vaut 0.996 J/m<sup>2</sup>, ce qui nous donne un rapport de 1.08. Ces calculs ont également été réalisés par Magali Benoit et sont en cours de publication. Les paramètres qui ont le mieux respecté ces conditions sont  $\sigma=2.6\text{\AA}$  et  $\epsilon=0.14$  eV. Avec ces paramètres on obtient des énergies d'interface de 0.858 et 0.778 J/m<sup>2</sup> pour les interfaces Fe(110)/Ag(111) et Fe(100)/Ag(100) respectivement, ce qui donne un rapport R de 1.10 ce qui est très proche du rapport obtenu par DFT.

L'évolution de l'énergie par atome ainsi que la différence d'énergie entre les deux nanoparticules en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'argent ajoutés et le nombre d'atomes de fer sont représentées figure 5.19. La figure 5.20 représente la même chose mais suite à la relaxation Monte-Carlo à 800K de certaines structures issues de la croissance.

Les structures correspondantes aux énergies repérées par des chiffres sur la figure 5.20, sont représentées sur les figures 5.22 et 5.21. Dans le cas du système FeAg, nous pouvons observer des structures bien différentes que celles obtenues avec le système FeAu. En effet, ces dernières présentent une morphologie plutôt inhomogène.

Dans le cas du coeur de Wulff, les atomes d'argent commencent par former une bicouche sur une partie du coeur (structure 1 figure 5.21). Cette bicouche croît par la suite en une pyramide, dont la base continue en bicouche sur les facettes adjacentes du coeur de fer (structures 2 et 3 figure 5.21). Pour une faible quantité d'argent, la morphologie de la nanoparticule Fe-Ag est donc plutôt proche d'une morphologie de type Janus. Par la suite, les atomes d'argent ajoutés forment une bicouche qui re-

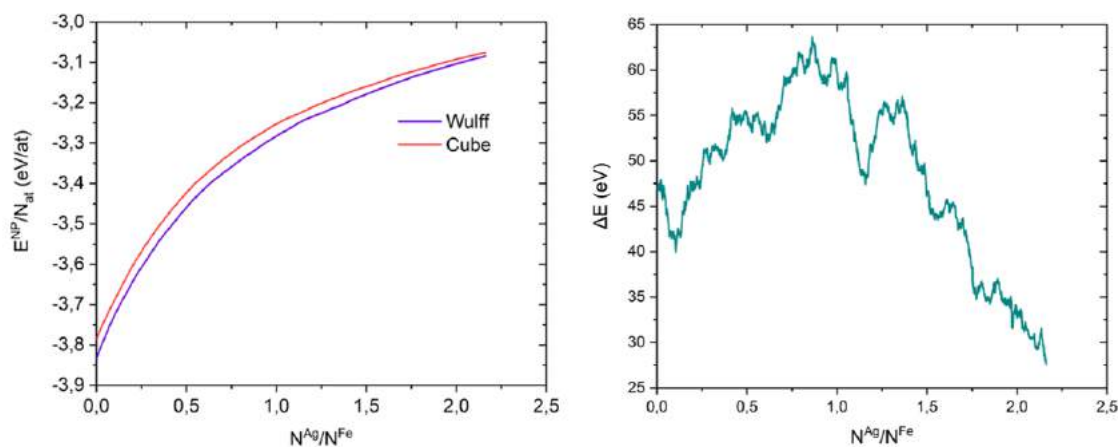


FIGURE 5.19 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules Fe@Ag (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'argent et le nombre d'atomes de fer. Croissance réalisée avec le potentiel EAM-LJ

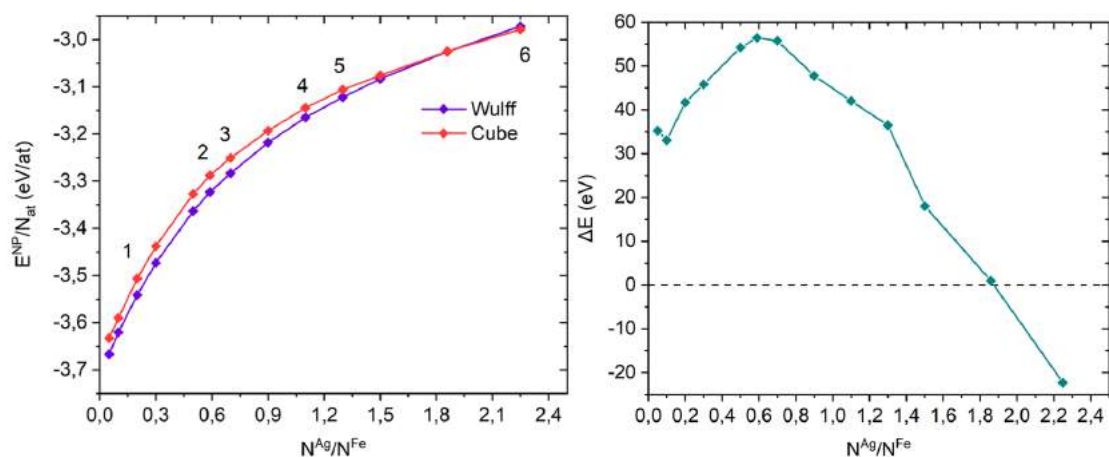


FIGURE 5.20 – Évolution de l'énergie par atome (à gauche) et de la différence d'énergie entre les deux nanoparticules (à droite) en fonction du rapport entre le nombre d'atomes d'argent et le nombre d'atomes de fer, pour des nanoparticules Fe@Ag issue de la croissance EAM-LJ après des simulations de type Monte-Carlo à 800K

couvre tout le coeur de fer et commencent à former d'autres pyramides (structures 4, 5 et 6 figure 5.21). Pour un rapport  $N^{Ag}/N^{Fe}$  supérieur à 1.3, le coeur de fer est complètement recouvert par les atomes d'argent. Pour un nombre important d'atomes d'argent ( $N^{Ag}/N^{Fe} > 1.9$ , structure 6 figure 5.21), la morphologie de la nanoparticule

avec le coeur de Wulff est celle d'une configuration coeur-coquille décentrée.

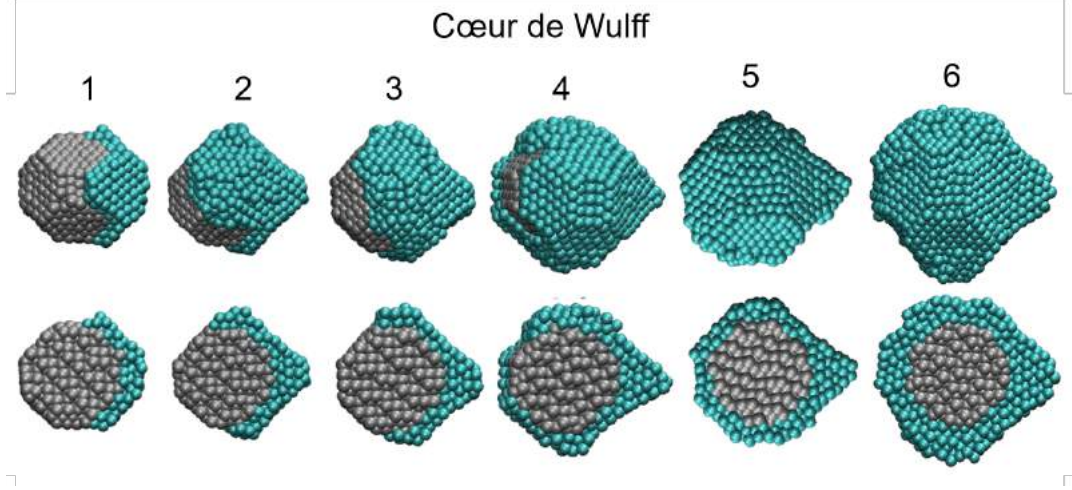


FIGURE 5.21 – Configurations des nanoparticules Fe@Ag avec un coeur de Wulff, issues tout au long de la croissance EAM-LJ (Figure 5.20. En haut les nanoparticules entières et en bas les nanoparticules avec une vue en coupe.

Dans le cas du coeur cubique, les atomes d'argent vont préférer se placer au début sur une unique facette du cube (structure 1 figure 5.22), et former une grosse pyramide avant de recouvrir le reste du coeur de fer (structures 2 et 3 figure 5.22). Les facettes adjacentes seront ensuite partiellement recouvertes lorsque le nombre d'atomes d'argent augmente encore, bien que le reste du coeur de fer n'est toujours pas totalement recouvert pour un rapport  $N^{\text{Ag}}/N^{\text{Fe}}$  d'environ 1.9 (structures 4, 5 et 6 figure 5.22). De plus, on remarque que les coins du coeur de fer qui ne sont pas recouverts d'argent sont tronqués par des petites facettes  $(110)_{\text{Fe}}$ , ce qui rapproche la morphologie du coeur de fer non-couvert de la morphologie de Wulff.

Finalement, il semblerait que le coeur de fer cubique ait une morphologie plus "carré" avec moins de défauts dans la figure 5.18 que dans la figure 5.22.

Il est intéressant de noter que même si le coeur de fer n'est pas totalement recouvert, la morphologie de la nanoparticule Fe@Ag ressemble à celle de la nanoparticule Fe@Au avec une pyramide tronquée épitaxiée sur une facette du cube de fer.

Le coeur de fer cubique utilisé dans cette croissance peut donner l'impression d'avoir un côté un peu plus long et donc d'avoir un aspect plus rectangulaire, comparé à celui utilisé pour le système FeAu qui a une allure cubique. Comme expliqué un peu



plus haut, afin d'obtenir un nombre identique d'atomes de fer pour les deux types de coeur, un certain nombre d'atomes ont été retirés des structures, ce qui donne cet effet rectangulaire au coeur cubique. L'observation des structures dans le cas des deux croissances a été faite suivant deux axes différents, c'est pourquoi le coeur cubique dans le cas de la croissance Fe-Ag semble un peu différent de celui pour Fe-Au, même si ce sont exactement les mêmes coeurs.

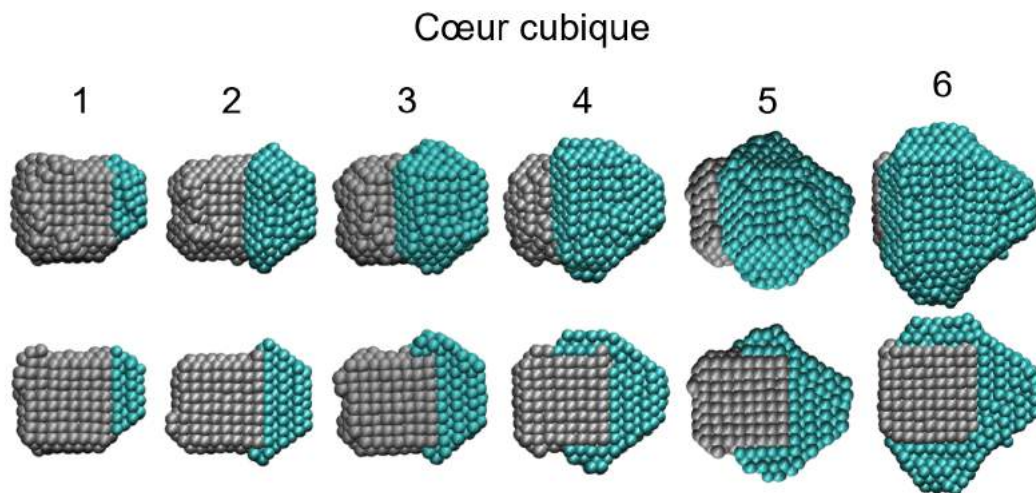


FIGURE 5.22 – Configurations des nanoparticules Fe@Ag avec un coeur cubique, issues tout au long de la croissance EAM-LJ (Figure 5.20. En haut les nanoparticules entières et en bas les nanoparticules avec une vue en coupe.

Un autre paramètre qui nous permet de comparer la croissance d'un métal sur un autre est le paramètre de mouillage  $S$  :

$$S = \gamma^{Fe} - \gamma^X - \gamma^{Fe/X} \quad (5.4)$$

Dans ce cas,  $S$  est calculé pour la croissance du métal  $X$  sur le fer, avec  $X=Au$  (ou  $Ag$ ). Si  $S$  est positif et grand, l'or va avoir tendance à mouiller fortement les facettes du fer à travers une croissance 2D. Au contraire, si  $S$  est positif mais faible, l'or va avoir tendance à faire des îlots sur les facettes du fer.

Le tableau suivant présente le calcul du paramètre de mouillage  $S$  dans le cas des interfaces  $Fe(100)/X(100)$  et  $Fe(110)/X(111)$ , pour les systèmes FeAu et FeAg :



TABLE 5.5 – Paramètre de mouillage S calculés pour les systèmes Fe-Au et Fe-Ag avec le potentiel EAM-LJ

	$\gamma_{int}^{\text{Fe(100)/Au(100)}}$	$\gamma_{int}^{\text{Fe(100)/Ag(100)}}$	$\gamma_{int}^{\text{Fe(110)/Au(111)}}$	$\gamma_{int}^{\text{Fe(110)/Ag(111)}}$
S	0.688	0.455	0.300	0.183

Pour résumer, à cause de la forte énergie d'interface et du faible paramètre de mouillage, les atomes d'argent préfèrent développer une grande pyramide sur le coeur de fer en premier lieu. De ce fait, la nanoparticule ressemble plus à une nanoparticule de type Janus. En faisant ça, la nanoparticule limite le coût énergétique en créant des facettes d'argent (111).

De plus, contrairement aux nanoparticules Fe-Au, les nanoparticules Fe-Ag avec un coeur de Wulff sont plus favorables que celles avec un coeur cubique jusqu'à ce que la quantité d'argent dépasse environ le double de la quantité de fer. Ceci provient certainement de la forte énergie d'interface Fe-Ag, par rapport à celle de l'interface Fe-Au. Finalement, la nanoparticule avec le coeur cubique devient plus stable que celle avec le coeur de Wulff même avec une facette (100)<sub>Fe</sub> non recouverte, ce qui souligne la stabilité particulière des pyramides tronquées dans ce système.

Ces résultats expliquent aussi en partie les difficultés souvent communiquées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules FeAg. D'après la croissance, on remarque que le recouvrement total du coeur de fer n'est pas favorable et ceci pose problème en ce qui concerne l'oxydation du fer [171]. Pour un grand nombre d'atomes d'argent ajoutés, les simulations montrent une structure coeur-coquille avec un coeur décentré, ce qui est en accord avec la conclusion de Ramade et al. [172]. De plus, les nanoparticules obtenues par Benelmekki et al. [173], enrobées dans du Si, présentent une morphologie de type Janus, très proche de celle que l'on observe lorsqu'il y a peu d'atomes d'argent.

Pour conclure, la grande différence d'énergie d'interface entre les interfaces Fe-Ag et Fe-Au explique pourquoi dans le cas du système Fe-Au nous obtenons des nanoparticules en configuration coeur-coquille alors que pour le système Fe-Ag nous obtenons des nanoparticules avec une structure de type Janus. De plus, ces simulations de croissance ont permis d'obtenir des nanoparticules très similaires à celles obtenues expérimentalement. Dans le cas du système Fe-Au nous avons trouvé une inversion de la stabilité de la morphologie du coeur lorsque la quantité d'or dépassé 2

monocouches, ce qui a également été montré expérimentalement [163]. Concernant le système Fe-Ag, nos résultats expliquent les difficultés rencontrées pour la synthèse de telles nanoparticules [171, 172] : le coeur de fer n'est pas complètement recouvert par l'argent et est très décentré ce qui ne le protège pas assez de l'oxydation.

## 5.4 Conclusion

Les croissances réalisées avec le potentiel EAM, LJ-MORSE et EAM-LJ sur le système Fe-Au ont montré des morphologie proches de celles obtenues expérimentalement. Cependant le potentiel EAM et le potentiel LJ-MORSE ont fait apparaître des incohérences avec les résultats expérimentaux durant les croissances. En effet, le potentiel EAM a permis la création de l'interface Fe(100)/Au(111) qui n'existe pas expérimentalement. Quant au potentiel LJ-MORSE, il a permis la transition du coeur de fer bcc en fcc, alors que les nanoparticules obtenues expérimentalement sur lesquelles nous nous basons présentent uniquement un coeur de fer bcc [108, 163]. Le potentiel EAM-LJ, qui est une combinaison des potentiels EAM et LJ-MORSE, a permis de s'affranchir des problèmes rencontrés. De plus, les résultats obtenus avec ce potentiel montre que la nanoparticule avec le coeur cubique devient plus stable énergétiquement que celle avec le coeur de Wulff, à partir d'une certaine quantité d'or qui correspond à deux monocouches d'or.

Afin de comparer le système Fe-Au avec le système Fe-Ag, une croissance utilisant le potentiel EAM-LJ a également été réalisée en ajoutant des atomes d'argent à la surface des coeurs de fer. Les résultats de cette croissance ont montré des morphologies bien différentes comparées au système Fe-Au. En effet, même si l'or et l'argent sont deux métaux ayant des caractéristiques très proches (énergie de surface, paramètre de maille), la position de leur bande d étant différente, ceci induit des énergies d'interface avec le fer également très différentes. Dans le cas des systèmes Fe-Au et Fe-Ag, les différences radicales entre leur morphologie dépendent de leurs énergies d'interface avec le fer, et non des contraintes emmagasinées (car les deux métaux ont le même paramètre de maille).

# Conclusion générale

Le travail présenté ici porte sur l'analyse et la compréhension des mécanismes de croissance des nanoparticules Fe@Au, au moyen d'une étude combinée expérimentale/théorique. La partie expérimentale a été menée à bien en réalisant la synthèse des nanoparticules Fe@Au par pulvérisation cathodique magnétron sous ultra-vide, et en analysant la structure, la composition et la morphologie grâce à différentes techniques de microscopie électronique en transmission. La partie théorique est basée sur des simulations Monte-Carlo afin de modéliser le dépôt des atomes d'or autour du cœur de fer, en testant plusieurs types de potentiels interatomiques.

Nous avons rappelé dans une première partie les connaissances actuelles sur les nanoparticules bimétalliques, en particulier les différentes voies de synthèse qui existent ainsi que les configurations chimiques que peuvent adopter deux matériaux au sein d'une même nanoparticule. Un focus a été mis sur le système Fe-Au, il a été montré que ce système était particulièrement intéressant grâce à la combinaison des propriétés magnétiques et optiques apportées respectivement par le fer et l'or. Cependant, un accent a été mis sur les difficultés rencontrées lors des synthèses de par l'immiscibilité et la forte ségrégation des deux matériaux à l'état massif. Même si certaines synthèses par voie chimique se sont avérées concluantes, les nanoparticules n'étaient pas toujours stables et leur morphologie non contrôlée. D'un point de vue théorique, la grande majorité des études ont été réalisées par DFT à cause du manque de potentiel interatomique pour le système Fe-Au, ce qui limite fortement la taille des systèmes que l'on peut étudier.

Les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse ont également été décrites. Les principes sur lesquels se base la pulvérisation cathodique y sont présentés, accompagnés d'un rappel sur les différents mécanismes de croissance. Pour finir, les techniques de microscopie électronique qui ont été utilisées durant cette thèse pour

l'étude de la morphologie des nanoparticules ont été présentées.

Par la suite, les méthodes numériques sur lesquelles se basent les études théoriques telles que la dynamique moléculaire ou la méthode du gradient conjugué ont été présentées. Le code de croissance utilisé durant cette thèse a également été décrit, permettant une simulation de la croissance des atomes d'or autour du coeur de fer. Dans le but de minimiser l'énergie du système, les croissances ont été suivies de simulations de type Monte-Carlo, dont le principe a été rappelé. Ces simulations se sont basées sur trois potentiels interatomiques différents (EAM, LJ-MORSE et EAM-LJ), eux-mêmes décrits dans cette partie.

La deuxième partie de cette thèse regroupe les résultats obtenus grâce aux études expérimentales et théoriques. Les nanoparticules Fe@Au synthétisées par pulvérisation cathodique présentent une morphologie originale avec un coeur de fer cubique et des pyramides d'or tronquées sur chaque face du cube. La partie expérimentale se base sur la compréhension des mécanismes de croissance en étudiant l'influence de certains paramètres de dépôt sur la morphologie des nanoparticules Fe@Au. Tout d'abord, l'influence de l'épaisseur de la coquille d'or sur la morphologie du coeur de fer a été étudiée et nous avons montré que la transformation de la morphologie du coeur de fer, du Wulff vers le cube, n'avait lieu qu'à partir d'une certaine quantité d'or. Pour des quantités d'or inférieures, le coeur de fer montre une morphologie polyédrique recouvert d'une fine couche d'or. Il existe donc une épaisseur d'or critique pour que la transformation ait lieu. Cette étude a motivé l'étude théorique qui a été réalisée en parallèle dans le but d'approfondir la compréhension des moteurs de cette transformation.

L'influence de la taille des nanoparticules sur la morphologie de ces dernières a également été étudiée en augmentant le volume des métaux déposés dans nos échantillons. Nous avons montré que la morphologie des nanoparticules dépend de la taille de ces dernières. Plusieurs morphologies ont été observées :

- Pour des petites tailles de coeur de fer, on retrouve des nanoparticules bien symétriques, avec un coeur de fer cubique entouré de six pyramides d'or tronquées.
- Pour des tailles de coeur plus grandes, on observe des morphologies plutôt asymétriques avec des pyramides d'or plus développées d'un côté du coeur cubique, ou des morphologies multi-cœurs dans lesquelles l'or joue le rôle de ciment entre plusieurs

cœurs de fer.

Une orientation préférentielle des nanoparticules Fe@Au a également été observée, avec un fort pourcentage de nanoparticules possédant un cœur cubique dont une des faces était parallèle au substrat.

Le changement de la nature du substrat dans nos synthèses a induit une modification des mécanismes de croissances des nanoparticules. Les synthèses réalisées sur un substrat de NaCl présentent une croissance 3D Volmer-Weber, tandis que celles réalisées, en deux étapes, sur une grille de microscopie présentent d'abord une croissance 3D Volmer-Weber puis un démouillage de couches minces. Les nanoparticules synthétisées suivant les deux modes de croissance présentent des morphologies très similaires, indiquant que la morphologie des nanoparticules Fe@Au étudiée est une morphologie d'équilibre, indépendante des mécanismes de croissance.

Pour finir, les propriétés magnétiques des nanoparticules Fe@Au ont aussi été explorées. Nous avons montré que l'aimantation des nanoparticules Fe@Au est améliorée par rapport aux nanoparticules de fer purs et que la présence de l'or autour du fer induit une meilleure définition de l'axe de facile aimantation, renforcée par la morphologie cubique des cœurs de fer. Par ailleurs, les mesures de rotation Faraday sur les nanoparticules Fe@Au ont permis de mettre en évidence la présence d'une aimantation dans le plan dans nos échantillons.

Enfin, l'activité catalytique des nanoparticules Fe@Au a été testée dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol. Les résultats montrent que les nanoparticules Fe@Au sont des catalyseurs efficaces et que leur taille a une influence sur leur activité. En effet, les nanoparticules ayant un diamètre moyen plus petit ont montré une meilleure activité catalytique.

D'un point de vue théorique, plusieurs potentiels interatomiques ont été testés dans les modélisations de croissance. Le calcul des énergies de surface et d'interface a permis d'évaluer dans un premier temps leur légitimité, ces énergies doivent être similaires à celles obtenues expérimentalement, ou par des calculs DFT. De plus, pour qu'un potentiel décrive suffisamment bien un système, un des critères est qu'il doit respecter la hiérarchie des énergies de surface et d'interface obtenues expérimentalement ou, le cas échéant, par des calculs DFT. Le potentiel GUPTA ne respectant pas ce critère, il n'a pas été utilisé par la suite comme potentiel dans nos simulations. Finalement, les

potentiels EAM, Lennard Jones-Morse et EAM-LJ, un mélange du potentiel EAM et Lennard Jones, ont été utilisés dans nos croissances.

Le potentiel EAM a permis d'obtenir des nanoparticules Fe@Au présentant une morphologie proche de celle observée expérimentalement, cependant il a créé des interfaces Fe(100)/Au(111) inexistantes expérimentalement, rendant alors ce potentiel inapproprié pour le système Fe-Au. Le potentiel LJ-MORSE permettait également une morphologie proche de celle observée expérimentalement, toutefois il modifiait la structure cristalline du cœur de fer en fcc, ne permettant pas non plus son utilisation comme potentiel. Finalement, le potentiel EAM-LJ issu de la combinaison des deux potentiels précédents, s'affranchissait des problèmes déjà rencontrés et permettait d'obtenir des nanoparticules avec une morphologie similaire à celle observée expérimentalement. Les croissances réalisées avec ce potentiel ont permis de montrer que la structure avec le cœur cubique était plus stable que celle avec le cœur de Wulff à partir d'une certaine quantité d'or correspondant à deux monocouches.

Le système Fe-Ag a par la suite été utilisé et comparé au système Fe-Au car l'argent et l'or ont des caractéristiques très proches (paramètre de maille et énergies de surface). Des morphologies de type Janus ont été obtenues pour le système Fe-Ag, très bien différentes de celles obtenues pour le système Fe-Au. Cette différence de morphologie s'explique par la grande différence d'énergie d'interface entre les interfaces Fe/Ag et Fe/Au.

Dans le prolongement des résultats obtenus au cours de ce travail, nous souhaitons développer plusieurs axes :

- Concernant les modélisations, l'étude de la transformation du cœur de fer a été réalisée en comparant les énergies de deux systèmes différents possédant les deux morphologies de cœur en question. Il serait intéressant d'observer la transition du Wulff vers le cube d'un cœur de fer, à partir d'une unique nanoparticule. Ceci n'a pas pu être réalisé en dynamique moléculaire car la transition en question possède une barrière énergétique très élevée qui demande donc des températures élevées, et qui aurait pour effet de fondre notre système. Une autre piste serait d'utiliser la métadynamique. En effet cette technique ne nécessite pas de chauffer le système, cependant elle requiert l'utilisation d'une variable collective pour décrire le chemin de transition du système que nous n'avons pas encore trouvée.

- Dans la continuité des simulations de croissance réalisées dans cette thèse, une modélisation « plus proche » de ce qu’il se passe dans le bâti de croissance lors des synthèses expérimentales serait intéressante à réaliser. Dans les simulations de croissance présentée ici, les atomes d’or sont ajoutés un par un à la surface du cœur de fer, avec une minimisation de l’énergie entre chaque ajout. Or une simulation où un flux d’atome d’or serait envoyé à la surface du cœur de fer serait plus fidèle à la réalité. Ce type de modélisation reste difficile à réaliser à cause des temps trop courts de simulations par rapport aux temps expérimentaux.
- Pour compléter l’étude théorique réalisée sur le système Fe-Ag, le dépôt par pulvérisation cathodique de fer et d’argent dans les mêmes conditions que pour le système Fe-Au pourrait être réalisé afin de vérifier les prédictions faites en modélisation. La synthèse de nanoparticules bimétalliques Fe-Ag reste un challenge à cause de la forte réactivité de l’argent et de sa forte ségrégation avec le fer. Il pourrait être intéressant de voir si tout d’abord les synthèses donnent lieu à des nanoparticules de fer et d’argent isolées ou des nanoparticules bimétalliques, et dans ce cas, d’étudier leur morphologie pour voir si on obtient bien des Janus comme le prédisent les simulations.
- Concernant la partie expérimentale, l’arrivée récente au CEMES du nouveau bâti de croissance MANTIS, doté d’une source de nanoparticules en phase gazeuse, ouvre de nouvelles opportunités pour la synthèse des nanoparticules Fe@Au (et Fe-Ag). D’un côté, la possibilité de faire des mesures RHEED in situ permettra d’étudier en temps réel l’évolution de la structure cristalline et de l’orientation des coeurs de fer lors du dépôt de l’or, ou pendant les recuits. Ceci nous permettra d’aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de croissance associés. De l’autre côté, la source de nanoparticules offre la possibilité de fabriquer des nanoparticules en phase gazeuse en contrôlant à la fois la taille (les nanoparticules sont triées en masse), la composition (trois sources métalliques sont accessibles), et la morphologie (les paramètres de dépôt sont ajustables) [174]. Cette source de nanoparticules permet également d’obtenir des nanoparticules hors équilibre, ce qui pourrait être exploité, par exemple, pour modifier l’orientation des facettes de la

coquille d'or, ce qui est nécessaire pour aller vers des applications biomédicales.

- Des mesures UV-VIS ont été réalisées durant mon séjour aux Etats-Unis afin de comparer l'absorbance des nanoparticules Fe@Au à celles des nanoparticules de fer et d'or purs (figure 5.23). Nous pouvons observer un pic d'absorbance pour les nanoparticules d'or aux alentours de 500-600 nm, correspondant au pic de résonance plasmon [175, 176]. Concernant le fer, aucun pic n'est observé. Il en est de même pour les nanoparticules Fe@Au, ne présentant pas le pic d'absorbance que l'on pourrait attendre dû à la présence de l'or. Cet absence de pic reste encore inconnue et il serait intéressant de comprendre les phénomènes qui en sont à l'origine.

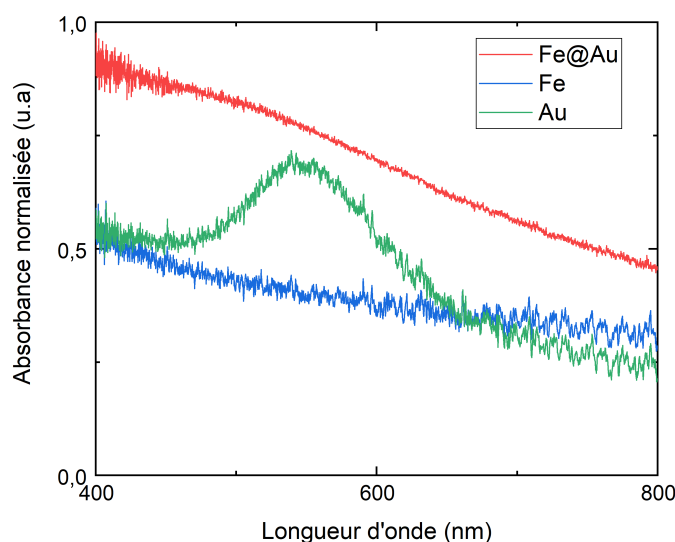


FIGURE 5.23 – Spectre d'absorption UV-VIS des nanoparticules Fe<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>, et des nanoparticules de fer et d'or monométalliques pour la même quantité de métal.



# Annexe



# Annexe A

## Paramètres utilisés pour le potentiel EAM

Paramètres utilisés pour la partie Fe du potentiel EAM FeAu [116]  
Toutes les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV.

## Annexe A. Paramètres utilisés pour le potentiel EAM

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$R_1$	0.90	$R_2$	1.95
$B_0$	14.996917289290	$B_1$	-20.533174190155
$B_2$	14.002591780752	$B_3$	-3.6473736591143
$R_1^\phi$	2.1	$a_1^\phi$	195.92322853994
$R_2^\phi$	2.2	$a_2^\phi$	17.516698453315
$R_3^\phi$	2.3	$a_3^\phi$	1.4926525164290
$R_4^\phi$	2.4	$a_4^\phi$	6.4129476125197
$R_5^\phi$	2.5	$a_5^\phi$	-6.8157461860553
$R_6^\phi$	2.6	$a_6^\phi$	9.6582581963600
$R_7^\phi$	2.7	$a_7^\phi$	-5.3419002764419
$R_8^\phi$	2.8	$a_8^\phi$	1.7996558048346
$R_9^\phi$	3.0	$a_9^\phi$	-1.4788966636288
$R_{10}^\phi$	3.3	$a_{10}^\phi$	1.8530435283665
$R_{11}^\phi$	3.7	$a_{11}^\phi$	-0.64164344859316
$R_{12}^\phi$	4.2	$a_{12}^\phi$	0.24463630025168
$R_{13}^\phi$	4.7	$a_{13}^\phi$	-0.057721650527383
$R_{14}^\phi$	5.3	$a_{14}^\phi$	0.023358616514826
$R_{15}^\phi$	6.0	$a_{15}^\phi$	-0.0097064921265079
$R_1^\psi$	2.4	$a_1^\psi$	11.686859407970
$R_2^\psi$	3.2	$a_2^\psi$	-0.01471074009883
$R_3^\psi$	4.2	$a_3^\psi$	0.47193527075943
$a^\Phi$	-0.00034906178363530		

Paramètres utilisés pour la partie Au du potentiel EAM FeAu [116]

Toutes les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$\xi_{AuAu}$	1.32795	$E_{AuAu}^0$	0.08170
$q_{AuAu}$	3.12572	$p_{AuAu}$	14.6027
$R_{AuAu}^0$	2.89267		

Paramètres utilisés pour la partie FeAu du potentiel EAM FeAu [116]

---

Toutes les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV.

Paramètre	Valeur
$p_{FeAu}$	2.8203
$q_{FeAu}$	1.6334
$q_{AuFe}$	2.7193
$\xi_{FeAu}$	0.082649
$E_{FeAu}^0$	0.021155
$\xi_{AuFe}$	0.016565
$R_{FeAu}^0$	3.5128



## Annexe B

# Paramètres utilisés pour le potentiel LJ-MORSE

Paramètres utilisés pour les interactions Au-Au et Fe-Au du potentiel de Lennard-Jones.

Toutes les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV.

Paramètre	Valeur
$\epsilon_{AuAu}$	0.454
$\sigma_{AuAu}$	2.63
$r_c(AuAu)$	10.0
$\epsilon_{FeAu}$	0.40
$\sigma_{FeAu}$	2.30
$r_c(FeAu)$	10.0

Paramètres utilisés pour les interactions Fe-Fe du potentiel de Morse [177]

Toutes les distances sont exprimées en Å et les énergies en eV.

Paramètre	Valeur
$D_e$	0.418
$b$	1.397
$R_e$	2.849
$R_c(FeAu)$	10.0





# Bibliographie

- [1] C. ALEXIOU, R. JURGONS, R. SCHMID, A. HILPERT, C. BERGEMANN, F. PARAK, H. IRO, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, *293*, 389-393.
- [2] J. GAO, G. LIANG, J. S. CHEUNG, Y. PAN, Y. KUANG, F. ZHAO, B. ZHANG, X. ZHANG, E. X. WU, B. XU, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11828-11833.
- [3] D. YOO, J.-H. LEE, T.-H. SHIN, J. CHEON, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 863-874.
- [4] E. PETRYAYEVA, U. J. KRULL, *Analytica Chimica Acta* **2011**, *706*, 8-24.
- [5] R.-L. CHERN, C. C. CHANG, C. C. CHANG, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 036605.
- [6] P. SRINOI, Y.-T. CHEN, V. VITTUR, M. D. MARQUEZ, T. R. LEE, *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1106.
- [7] X. WANG, J. FENG, Y. BAI, Q. ZHANG, Y. YIN, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10983-11060.
- [8] T. CHUNG, C. S. H. HWANG, M.-S. AHN, K.-H. JEONG, *Plasmonics* **2019**, *14*, 407-413.
- [9] V. VONGSAVAT, B. M. VITTUR, W. W. BRYAN, J.-H. KIM, T. R. LEE, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3616-3624.
- [10] S. LINK, Z. L. WANG, M. A. EL-SAYED, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529-3533.
- [11] C. ZHANG, B.-Q. CHEN, Z.-Y. LI, Y. XIA, Y.-G. CHEN, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16836-16845.
- [12] W. ZHANG, L. LIU, H. CHEN, K. HU, I. DELAHUNTY, S. GAO, J. XIE, *The-  
ranostics* **2018**, *8*, 2521-2548.

- [13] A. J. GIUSTINI, A. A. PETRYK, S. M. CASSIM, J. A. TATE, I. BAKER, P. J. HOOPES, *Nano LIFE* **2010**, *01*, 17-32.
- [14] P. RAJESH, J.-M. GRENECHE, G. A. JACOB, T. ARUN, R. J. JOSEYPHUS, *physica status solidi (a)* **2019**, *216*, 1900051.
- [15] G. CHENG, A. R. HIGHT WALKER, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Proceedings of the Sixth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers **2007**, *311*, 31-35.
- [16] U. JEONG, X. TENG, Y. WANG, H. YANG, Y. XIA, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33-60.
- [17] J. GOVAN, Y. GUN'KO, *Nanomaterials* **2014**, *4*, 222-241.
- [18] C.-H. JUN, Y. J. PARK, Y.-R. YEON, J.-r. CHOI, W.-r. LEE, S.-j. KO, J. CHEON, *Chem. Commun.* **2006**, 1619.
- [19] A. MARTÍNEZ DE YUSO, J.-M. LE MEINS, Y. OUMELLAL, V. PAUL-BONCOUR, C. ZLOTEA, C. MATEI GHIMBEU, *J Nanopart Res* **2016**, *18*, 380.
- [20] G. ARMELLES, A. CEBOLLADA, A. GARCÍA-MARTÍN, J. M. GARCÍA-MARTÍN, M. U. GONZÁLEZ, J. B. GONZÁLEZ-DÍAZ, E. FERREIRO-VILA, J. F. TORRADO, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 114023.
- [21] S. STAFFORD, R. SERRANO GARCIA, Y. GUN'KO, *Applied Sciences* **2018**, *8*, 97.
- [22] V. AMENDOLA, S. SCARAMUZZA, S. AGNOLI, S. POLIZZI, M. MENEGHETTI, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1423-1433.
- [23] G. C. MESSINA, M. G. SINATRA, V. BONANNI, R. BRESCIA, A. ALABASTRI, F. PINEIDER, G. CAMPO, C. SANGREGORIO, G. LI-DESTRI, G. SFUNCIA, G. MARLETTA, M. CONDORELLI, R. PROIETTI ZACCARIA, F. DE ANGELIS, G. COMPAGNINI, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 12810-12818.
- [24] J. LI, Q.-L. ZHU, Q. XU, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5899-5901.
- [25] A. HOLEWINSKI, J.-C. IDROBO, S. LINIC, *Nat Chem* **2014**, *6*, 828-834.
- [26] M. KUMAR, S. DEKA, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16071-16081.
- [27] D. DUPONT, J. LUYTEN, M. BLOEMEN, T. VERBIEST, K. BINNEMANS, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15222-15229.

- 
- [28] Y. BAO, H. CALDERON, K. M. KRISHNAN, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1941-1944.
- [29] G. PANDEY, D. RAWTANI, Y. K. AGRAWAL, *Nanoelectronics and Materials Development* **2016**.
- [30] K. BRIDGER, J. WATTS, M. TADROS, G. XIAO, S. H. LIOU, C. L. CHIEN, *Journal of Applied Physics* **1987**, *61*, 3323-3325.
- [31] L. ZHANG, A. MANTHIRAM, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 999-1004.
- [32] C. PETIT, M. P. PILENI, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1997**, *166*, 82-90.
- [33] M. RUTNAKORNPITUK, M. S. THOMPSON, L. A. HARRIS, K. E. FARMER, A. R. ESKER, J. S. RIFFLE, J. CONNOLLY, T. G. ST. PIERRE, *Polymer* **2002**, *43*, 2337-2348.
- [34] M. P. NAVAS, R. K. SONI, *Plasmonics* **2015**, *10*, 681-690.
- [35] R. G. NIKOV, N. N. NEDYALKOV, A. S. NIKOLOV, P. A. ATANASOV, M. T. ALEXANDROV, D. B. KARASHANOVA in, Eighteenth International School on Quantum Electronics : Laser Physics and Applications, (éd. : T. DREISCHUH, S. GATEVA, A. SERAFETINIDES), Sozopol, Bulgaria, **2015**, p. 94470M.
- [36] C. LANGLOIS, D. ALLOYEAU, Y. LE BOUAR, A. LOISEAU, T. OIKAWA, C. MOTTET, C. RICOLLEAU, *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 375-391.
- [37] H. HAO, H. LI, S. WANG, Z. CHENG, Y. FANG, *Applied Surface Science* **2020**, *505*, 143871.
- [38] A. V. NOMOEY, S. P. BARDAKHANOV, M. SCHREIBER, D. G. BAZAROVA, N. A. ROMANOV, B. B. BALDANOV, B. R. RADNAEV, V. V. SYZRANTSEV, *Beilstein J Nanotechnol* **2015**, *6*, 874-880.
- [39] S. DEVARAJAN, P. BERA, S. SAMPATH, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *290*, 117-129.
- [40] J.-C. HIERO, R. FEURER, J. POIJARDIEU, Y. KIH, P. KALCK, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1998**, *135*, 321-325.
- [41] Q. YING, S. NAIDOO, G. VAIVARS, *Ferroelectrics* **2015**, *484*, 101-107.

- [42] D. BABONNEAU, T. CABIOC'H, A. NAUDON, J. C. GIRARD, M. F. DENANOT, *Surface Science* **1998**, *409*, 358-371.
- [43] R. GOYAL, S. LAMBA, S. ANNAPOORNI, *physica status solidi (a)* **2016**, *213*, 1309-1316.
- [44] A. MAYORAL, D. LLAMOSA, Y. HUTTEL, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8442-8445.
- [45] B. GATES, Q. XU, M. STEWART, D. RYAN, C. WILLSON, G. WHITESIDES, *Chem Rev.* **2005**, *105*, 1171-1196.
- [46] T. R. GROVES, 3 - Electron beam lithography, Martin Feldman, **2014**, p. 80-115.
- [47] D. RESNICK, 9 - Nanoimprint lithography, Martin Feldman, **2014**, p. 315-347.
- [48] F. XU, S. DENG, J. XU, W. ZHANG, M. WU, B. WANG, J. HUANG, G. YU, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4576-4582.
- [49] R. FERRANDO, J. JELLINEK, R. L. JOHNSTON, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 845-910.
- [50] B. N. WANJALA, J. LUO, B. FANG, D. MOTT, C.-J. ZHONG, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4012-4020.
- [51] B. N. WANJALA, J. LUO, R. LOUKRAKPA, B. FANG, D. MOTT, P. N. NJOKI, M. ENGELHARD, H. R. NASLUND, J. K. WU, L. WANG, O. MALIS, C.-J. ZHONG, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4282-4294.
- [52] G. D. FÖRSTER, M. BENOIT, J. LAM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 22774-22781.
- [53] C. E. LYMAN, R. E. LAKIS, H. G. STENGER JR., B. TØTDAL, R. PRESTVIK, *Microchimica Acta* **2000**, *132*, 301-308.
- [54] A. SHAH, R. QURESHI, 17.
- [55] Q. HAN, C. ZHANG, W. GAO, Z. HAN, T. LIU, C. LI, Z. WANG, E. HE, H. ZHENG, *Sensors and Actuators B : Chemical* **2016**, *231*, 609-614.
- [56] M. LIU, P. BENZO, H. TANG, M. CASTIELLA, B. WAROT-FONROSE, N. TARRAT, C. GATEL, M. RESPAUD, J. MORILLO, M. J. CASANOVE, *EPL (Europhysics Letters)* **2016**, *116*, 27006.

- 
- [57] H.-J. SCHNEIDER, M. SHAHINPOOR, Z. YANG, A. H. E. MULLER, C. XU, P. S. DOYLE, J. M. DESIMONE, J. LAHANN, F. SCIORTINO, S. GLOTZER, L. HONG, D. A. L. AARTS, Y. CHEN, S. JIANG, P. HAMMOND, I. KRETZSCHMAR, *Janus Particle Synthesis, Self-Assembly and Applications*, (éd. : S. JIANG, S. GRANICK), The Royal Society of Chemistry, **2013**, FP001-279.
- [58] S. JIANG, S. GRANICK, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 161102.
- [59] O. B. GARBUZENKO, J. WINKLER, M. S. TOMASSONE, T. MINKO, *Langmuir* **2014**, *30*, 12941-12949.
- [60] J. REGUERA, D. JIMÉNEZ DE ABERASTURI, M. HENRIKSEN-LACEY, J. LANGER, A. ESPINOSA, B. SZCZUPAK, C. WILHELM, L. M. LIZ-MARZÁN, *Nanoscale* **2017**, *9*, 9467-9480.
- [61] H. WANG, L. CHEN, Y. FENG, H. CHEN, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1636-1646.
- [62] H.-L. JIANG, T. AKITA, T. ISHIDA, M. HARUTA, Q. XU, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 1304-1306.
- [63] R. EVANS, R. CHANTRELL, O. CHUBYKALO-FESENKO, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 909-914.
- [64] W. H. MEIKLEJOHN, C. P. BEAN, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 904-913.
- [65] L. J. LAUHON, M. S. GUDIKSEN, D. WANG, C. M. LIEBER, *Nature* **2002**, *420*, 57-61.
- [66] R. ANTON, *Carbon* **2008**, *46*, 656-662.
- [67] J. C. LOVE, B. D. GATES, D. B. WOLFE, K. E. PAUL, G. M. WHITESIDES, *Nano Letters* **2002**, *2*, 891-894.
- [68] C. M. SWEENEY, W. HASAN, C. L. NEHL, T. W. ODOM, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 4265-4268.
- [69] R. J. DAVIES, M. BOWKER, P. R. DAVIES, D. J. MORGAN, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9018-9022.
- [70] X. HUANG, M. A. EL-SAYED, *Journal of Advanced Research* **2010**, *1*, 13-28.
- [71] M.-C. DANIEL, D. ASTRUC, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293-346.

- [72] D. L. HUBER, *Small* **2005**, *1*, 482-501.
- [73] S. KAYAL, R. V. RAMANUJAN, *J Nanosci Nanotechnol* **2010**, *10*, 5527-5539.
- [74] J. S. AARON, N. NITIN, K. TRAVIS, S. KUMAR, T. G. COLLIER, S. Y. PARK, M. J. YACAMAN, L. COGHLAN, M. FOLLEN, R. R. RICHARDS-KORTUM, K. V. SOKOLOV, *JBO* **2007**, *12*, 034007.
- [75] S. MALLIDI, T. LARSON, J. AARON, K. SOKOLOV, S. EMELIANOV, *Opt. Express OE* **2007**, *15*, 6583-6588.
- [76] C. M. PITSILLIDES, E. K. JOE, X. WEI, R. R. ANDERSON, C. P. LIN, *Biophys J* **2003**, *84*, 4023-4032.
- [77] J. KIM, S. PARK, J. E. LEE, S. M. JIN, J. H. LEE, I. S. LEE, I. YANG, J.-S. KIM, S. K. KIM, M.-H. CHO, T. HYEON, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7754-7758.
- [78] L. R. HIRSCH, R. J. STAFFORD, J. A. BANKSON, S. R. SERSHEN, B. RIVERA, R. E. PRICE, J. D. HAZLE, N. J. HALAS, J. L. WEST, *PNAS* **2003**, *100*, 13549-13554.
- [79] S.-J. CHO, B. R. JARRETT, A. Y. LOUIE, S. M. KAUZLARICH, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 640-644.
- [80] T. A. LARSON, J. BANKSON, J. AARON, K. SOKOLOV, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 325101.
- [81] S. BANDYOPADHYAY, G. SINGH, I. SANDVIG, A. SANDVIG, R. MATHIEU, P. ANIL KUMAR, W. R. GLOMM, *Applied Surface Science* **2014**, *316*, 171-178.
- [82] N. TARRAT, M. BENOIT, M. GIRAUD, A. PONCHET, M. J. CASANOVE, *Nanoscale* **2015**, *7*, 14515-14524.
- [83] Q. SHAO, C. K. HALL, *J Phys Chem B* **2018**, *122*, 3491-3499.
- [84] Q. LI, C. W. KARTIKOWATI, S. HORIE, T. OGI, T. IWAKI, K. OKUYAMA, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 1-7.
- [85] E. C. BAIN, *Trans. AIME* **1924**, *70*, 25.
- [86] H. OKAMOTO, T. B. MASSALSKI, L. J. SWARTZENDRUBER, P. A. BECK, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1984**, *5*, 592-601.

- 
- [87] G. KURDJUMOW, G. SACHS, *Z. Physik* **1930**, *64*, 325-343.
- [88] Z. NISHIYAMA, *Sci. Rep. Tohoku Univ* **1934**, *23*, 638.
- [89] G. WASSERMANN, *Arch. EisenhJttenw* **1933**, *16*, 647.
- [90] E. BAUER, J. H. van der MERWE, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3657-3671.
- [91] W. R. TYSON, W. A. MILLER, *Surface Science* **1977**, *62*, 267-276.
- [92] P. MOHAN, M. TAKAHASHI, K. HIGASHIMINE, D. MOTT, S. MAENOSONO, *Langmuir* **2017**, *33*, 1687-1694.
- [93] W. ZHOU, E. CARPENTER, J. LIN, A. KUMBHAR, J. SIMS, C. O'CONNOR, *The European Physical Journal D - Atomic Molecular Optical and Plasma Physics* **2001**, *16*, 289-292.
- [94] M.-L. SORAN, O. PANA, A. NAN, C. LEOSTEAN, I. BRATU in, **2017**.
- [95] O. PANA, C. M. TEODORESCU, O. CHAUVET, C. PAYEN, D. MACOVEI, R. TURCU, M. L. SORAN, N. ALDEA, L. BARBU, *Surface Science* **2007**, *601*, 4352-4357.
- [96] S.-J. CHO, S. M. KAUZLARICH, J. OLAMIT, K. LIU, F. GRANDJEAN, L. REBOUH, G. J. LONG, *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 6804-6806.
- [97] J. LIN, W. ZHOU, A. KUMBHAR, J. WIEMANN, J. FANG, E. E. CARPENTER, C. J. O'CONNOR, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *159*, 26-31.
- [98] A. NAITABDI, B. ROLDAN CUENYA, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 113110.
- [99] A. NAITABDI, L. K. ONO, F. BEHAFARID, B. R. CUENYA, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1433-1446.
- [100] M. CHEN, S. YAMAMURO, D. FARRELL, S. A. MAJETICH, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 7551-7553.
- [101] P. WAGENER, J. JAKOBI, C. REHBOCK, V. S. K. CHAKRAVADHANULA, C. THEDE, U. WIEDWALD, M. BARTSCH, L. KIENLE, S. BARCIKOWSKI, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 23352.
- [102] A. TYMOCZKO, M. KAMP, O. PRYMAK, C. REHBOCK, J. JAKOBI, U. SCHÜRMANN, L. KIENLE, S. BARCIKOWSKI, *Nanoscale* **2018**, *10*, 16434-16437.

- [103] M. KAMP, A. TYMOCZKO, U. SCHÜRMANN, J. JAKOBI, C. REHBOCK, K. RÄTZKE, S. BARCIKOWSKI, L. KIENLE, *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 5434-5440.
- [104] J. ZHANG, M. POST, T. VERES, Z. J. JAKUBEK, J. GUAN, D. WANG, F. NORMANDIN, Y. DESLANDES, B. SIMARD, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7122-7128.
- [105] D. AMRAM, E. RABKIN, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10687-10693.
- [106] J. VERNIERES, S. STEINHAEUER, J. ZHAO, P. GRAMMATIKOPOULOS, R. FERRANDO, K. NORDLUND, F. DJURABEKOVA, M. SOWWAN, *Advanced Science* **2019**, *6*, 1900447.
- [107] X. GUO, P. BRAULT, G. ZHI, A. CAILLARD, G. JIN, X. GUO, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24164-24171.
- [108] C. LANGLOIS, P. BENZO, R. ARENAL, M. BENOIT, J. NICOLAI, N. COMBE, A. PONCHET, M. J. CASANOVE, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5075-5080.
- [109] M. BENOIT, C. LANGLOIS, N. COMBE, H. TANG, M.-J. CASANOVE, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 075460.
- [110] Q. SUN, A. K. KANDALAM, Q. WANG, P. JENA, Y. KAWAZOE, M. MARQUEZ, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 134409.
- [111] S. HONG, T. S. RAHMAN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28177-28185.
- [112] H. AKBARZADEH, E. MEHRJOUEI, A. N. SHAMKHALI, M. ABBASPOUR, S. SALEMI, M. KAMRANI, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 9666-9675.
- [113] R. P. GUPTA, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 6265-6270.
- [114] M. BENOIT, N. COMBE, A. PONCHET, J. MORILLO, M.-J. CASANOVE, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 165437.
- [115] M. BENOIT, N. TARRAT, J. MORILLO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9112-9123.
- [116] F. CALVO, N. COMBE, J. MORILLO, M. BENOIT, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4680-4691.
- [117] J. W. MULLIN, Crystallization - 4th Edition, **2001**.



- 
- [118] R. BOISTELLE, *Actualités Néphrologiques* **1985**, 159-202.
- [119] M. VOLMER, WEBER, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1926**, 119U, 277-301.
- [120] N. KAISER, *Appl. Opt. AO* **2002**, 41, 3053-3060.
- [121] A. PIMPINELLI, J. VILLAIN, Physics of Crystal Growth, **1998**.
- [122] P. W. VOORHEES, *J Stat Phys* **1985**, 38, 231-252.
- [123] H. BRUNE, G. S. BALES, J. JACOBSEN, C. BORAGNO, K. KERN, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 5991-6006.
- [124] C. V. THOMPSON, *Annual Review of Materials Research* **2012**, 42, 399-434.
- [125] J. VILLAIN, A. PIMPINELLI, Physique de la croissance cristalline, 1<sup>re</sup> éd., Eyrolles, Centre d'études nucléaires de Saclay, Paris, **1999**.
- [126] J. A. PASK, R. M. FULRATH, *Journal of the American Ceramic Society* **1962**, 45, 592-596.
- [127] J. W. GIBBS, *American Journal of Science* **1878**, Series 3 Vol. 16, 441-458.
- [128] G. WULFF, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1901**, 34, 449-530.
- [129] LAUE M. V., *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1943**, 105, 124-133.
- [130] C. HERRING, *Angewandte Chemie*. **1953**, 65, 34-35.
- [131] J. PICARD, R. CERF, The Wulff Crystal in Ising and Percolation Models, Springer Berlin Heidelberg, Ecole d'Été de Probabilités de Saint-Flour XXXIV - 2004, **2006**.
- [132] R. F. STRICKLAND-CONSTABLE, Kinetics and Mechanism of Crystallization, Elsevier Science and Technology Books, **1968**.
- [133] K. C. MILLS, Y. C. SU, *International Materials Reviews* **2006**, 51, 329-351.
- [134] R. TRAN, Z. XU, B. RADHAKRISHNAN, D. WINSTON, W. SUN, K. A. PERS-SON, S. P. ONG, *Scientific Data* **2016**, 3, 160080.
- [135] S.-H. YOO, J.-H. LEE, Y.-K. JUNG, A. SOON, *Phys. Rev. B* **2016**, 93, 035434.

- [136] M. KNOLL, E. RUSKA, *Annalen der Physik* **1932**, *404*, 641-661.
- [137] M. KNOLL, E. RUSKA, *Z. Physik* **1932**, *78*, 318-339.
- [138] J. P. EBERHART, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, **1989**.
- [139] D. B. WILLIAMS, C. B. CARTER, *Transmission Electron Microscopy*, 2<sup>e</sup> éd., Springer US, **2009**.
- [140] T. AKITA, K. TANAKA, M. KOHYAMA, *J Mater Sci* **2008**, *43*, 3917-3922.
- [141] S. GLASSTONE, *Textbook of Physical Chemistry*, second edition, Macmillan, **1948**, 1334 p.
- [142] L. VERLET, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98-103.
- [143] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS, K. R. WILSON, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637-649.
- [144] M. R. HESTENES, E. STIEFEL, **1952**, 28.
- [145] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, E. TELLER, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087-1092.
- [146] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 6443-6453.
- [147] S. M. FOILES, M. I. BASKES, M. S. DAW, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 7983-7991.
- [148] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1285-1288.
- [149] M. S. DAW, M. I. BASKES, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 6443-6453.
- [150] M. MENDELEV, S. HAN, D. SROLOVITZ, *Philosophical magazine* **2003**, *83*, 3977-3994.
- [151] H. CHAMATI, N. I. PAPANICOLAOU, *Journal of Physics. Condensed Matter* **2004**, *16*, 8399-8407.
- [152] J. E. JONES, S. CHAPMAN, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1924**, *106*, 441-462.
- [153] J. E. JONES, A. E. INGHAM, S. CHAPMAN, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1925**, *107*, 636-653.

- 
- [154] P. M. MORSE, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57-64.
- [155] L. VITOS, A. V. RUBAN, H. L. SKRIVER, J. KOLLÁR, *Surface Science* **1998**, *411*, 186-202.
- [156] R. SANGIORGI, M. L. MUOLO, D. CHATAIN, N. EUSTATHOPOULOS, *Journal of the American Ceramic Society* **1988**, *71*, 742-748.
- [157] S. SHI, S. QIAN, X. HOU, J. MU, J. HE, X. CHOU, *Adv. Condens. Matter Phys* **2018**, *2018*, 7598978.
- [158] R. KITAMURA, L. PILON, M. JONASZ, *Appl. Opt. AO* **2007**, *46*, 8118-8133.
- [159] A. J. KINLOCH, *Adhesion and Adhesives : Science and Technology*, Springer Science & Business Media, **2012**, 452 p.
- [160] S. BRUNAUER, D. L. KANTRO, C. H. WEISE, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 1483-1496.
- [161] OGINO, NOGI, *Technol. Rep. Osaka Univ.* **1970**, 946.
- [162] M. NICHOLAS, *J Mater Sci* **1968**, *3*, 571-576.
- [163] P. BENZO, S. COMBETTES, B. PECASSOU, N. COMBE, M. BENOIT, M. RESPAUD, M. J. CASANOVE, *Phys. Rev. Materials* **2019**, *3*, 096001.
- [164] J. NOGUÉS, I. K. SCHULLER, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *192*, 203-232.
- [165] N. MIURA in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, (éd. : P. BHATTACHARYA, R. FORNARI, H. KAMIMURA), Elsevier, Amsterdam, **2011**, p. 256-342.
- [166] P. PIETROKOWSKY, *Journal of Applied Physics* **2004**, *37*, 4560.
- [167] A. MAELAND, T. B. FLANAGAN, *Can. J. Phys.* **1964**, *42*, 2364-2366.
- [168] G. J. ACKLAND, D. J. BACON, A. F. CALDER, T. HARRY, *Philosophical Magazine A* **1997**, *75*, 713-732.
- [169] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition | Wiley, **2004**.
- [170] P. L. WILLIAMS, Y. MISHIN, J. C. HAMILTON, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2006**, *14*, 817-833.

- [171] J. RAMADE, N. TROC, O. BOISRON, M. PELLARIN, M.-A. LEBault, E. COTTANCIN, V. T. A. OIKO, R. C. GOMES, V. RODRIGUES, M. HILLENKAMP, *Nano Res.* **2018**, *11*, 6074-6085.
- [172] J. RAMADE, E. COTTANCIN, M.-A. LEBEAULT, C. LANGLOIS, L. PICCOLO, M. BROYER, M. HILLENKAMP, J. LERMÉ, F. CALVO, M. PELLARIN, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 15693-15706.
- [173] M. BENELMEKKI, M. BOHRA, J.-H. KIM, R. E. DIAZ, J. VERNIERES, P. GRAMMATIKOPOULOS, M. SOWWAN, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3532-3535.
- [174] Y. HUTTEL, Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles, John Wiley et Sons, Ltd, **2017**.
- [175] J. SANTHOSHKUMAR, S. RAJESHKUMAR, S. VENKAT KUMAR, *Biochemistry and Biophysics Reports* **2017**, *11*, 46-57.
- [176] Y. Q. HE, S. P. LIU, L. KONG, Z. F. LIU, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *61*, 2861-2866.
- [177] N. V. HUNG, T. T. HUE, N. B. DUC, *VNU Journal of Science : Mathematics - Physics* **2015**, *31*.